Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Karl Schumpelt
aus Striegau (Schlesien)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 26. Januar 1916.

95

Referenten;

Prof. Dr. **Gabriel**.

Prof. Dr. **Beckmann**.

Emil Ebering, Berlin NW. 7 Mittelstr. 39.

Dem Andenken meines Vaters

Meiner Mutter

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung.	7
Erstes Kapitel: Reaktionsfähigkeit der Kohle bei mittleren Temperaturen gegen Lauge.	17
Zweites Kapitel: Einwirkung von aktivierter Chloratlösung auf amorphe Kohlen.	21
Drittes Kapitel: Reduktion von Ameisensäure in Lösung und in Dampfform.	24
Viertes Kapitel: Zerfall der Formiate in der Hitze.	51
Fünftes Kapitel: Aktivierung von Chlorat durch Ameisensäure.	58

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0100

Vergleicht man die heutige Chemie des Kohlenstoffs mit der Chemie der anderen Elemente, so gewahrt man einen höchst auffälligen Unterschied hinsichtlich der Art und Weise, wie man zu den Verbindungen des betreffenden Elementes mit anderen gelangt. Während die präparative anorganische Chemie von dem Element oder von seinen einfachsten Verbindungen ausgehend zu den komplizierteren fortschreitet, geht die präparative organische Chemie den umgekehrten Weg, indem sie zunächst die kompliziertesten Verbindungen des Kohlenstoffs abbaut und dann erst aus den einfacheren Derivaten neue Kombinationen schafft. So dienen als wesentliche Ausgangsmaterialien für die Wissenschaft und Technik der Kohlenstoffchemie Bestandteile des tierischen und des pflanzlichen Körpers, wie Fette und Kohlehydrate oder natürliche Umwandlungsprodukte aus solchen, wie die mineralischen Oele und die Steinkohle; ja man hat das Gebiet der organischen Chemie seit Liebig in ein Kapitel der aliphatischen, d. h. fetten und damit verwandten Stoffe und in ein zweites Kapitel, nämlich das der aromatischen, aus der Steinkohle stammenden Verbindungen, gegliedert. Die Steinkohle, aus der die meisten und auch wohl die für die chemische Technik wichtigsten Verbindungen stammen, steht dem freien Kohlenstoff keineswegs nahe, sondern ist ein Gemenge überaus komplizierter Stoffe, die vermutlich zu den hydrierten Fluorenen gehören, und liefert erst beim Erhitzen die einfacheren Abbauprodukte, aus denen der Chemiker dann seine kunstreichen

Gebilde fertigt. Fast scheint es, als hätten die Forscher der organischen Chemie über dem eifrigen Studium der Abbauprodukte natürlicher Kohlenstoffverbindungen den Kohlenstoff selbst vergessen und betrachteten den schwarzen amorphen Kohlenstoff ebenso wie den Graphit oder Diamant als fremdes Gebiet. Denn wir wissen heute über die Natur der schwarzen Formen des Kohlenstoffs nur, daß sie sehr komplizierten molekularen Aufbau mit wahrscheinlich zyklischer Anordnung der Atome haben müssen, und die chemische Struktur des Diamanten ist uns ebenfalls nicht sicher bekannt.

Mit anderen Worten läßt sich sagen: die organische Chemie der Gegenwart handelt von den Verbindungen des Kohlenstoffs, aber nicht vom freien Elemente. Der Grund hierfür liegt in der auffallenden Trägheit des Kohlenstoffs gegen irgendwelche chemische Angriffe bei niederen Temperaturen, wo ein Einblick in den Aufbau der verschiedenen Modifikationen dieses Elementes erwartet werden könnte. Nur durch Oxydationsmittel, wie Permanganat oder Salpetersäure und Chlorat kann man ein charakteristisches Produkt, nämlich Mellitsäure darstellen, aus der auf eine zyklische Anordnung der Kohlenstoffatome geschlossen wird. Aber die der Mellitsäure vorausgehenden ersten Oxydationsprodukte, wie Mellogen oder Graphitsäure sind noch völlig rätselhafter Natur. Auch bei höheren Temperaturen ist der Kohlenstoff außer gegen Sauerstoff und Schwefel außerordentlich träge und man kann selbst mit den sonst so energischen Halogenen nicht zu den Kohlenstoffhalogeniden gelangen. Nur das Fluor greift direkt an und bildet Fluorkohlenstoff. Aber das freie Fluor ist nur sehr schwer zu beschaffen und kommt für eine Synthese der Kohlenstoffverbindungen aus dem Element nicht in Betracht.

Selbst Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, die doch in ungeheurer Zahl existenzfähig sind, lassen sich

aus den Elementen nicht darstellen, denn nach Wartenberg entsteht bei allen Temperaturen aus Kohlenstoff und Wasserstoff nur Methan und Acethylen, und auch dieses bloß zu Bruchteilen von Prozenten der erwarteten Menge.

Die vorliegende Arbeit enthält nun Versuche, von dem Kohlenstoff ausgehend zu seinen komplizierteren Verbindungen zu gelangen und beabsichtigte demnach den umgekehrten Weg zu gehen, als dies bisher üblich war.

Am einfachsten schien dieses Ziel erreichbar, wenn die Hydratisierung des Kohlenstoffs gelang, d. h. wenn ein Verfahren gefunden werden konnte, aus Kohlenstoff und Wasserdampf den Formaldehyd CH_2O darzustellen. Denn von diesem aus kann man bekanntlich durch aldolartige Kondensation zu Zuckerarten gelangen, die dann weiterhin der vielseitigsten Umsetzungen fähig sind.

Daß Wasserdampf und Kohle bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken, ist seit langer Zeit bekannt, aber man erhält nur das als Wassergas bekannte Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd, und zwar deshalb, weil die Reaktionstemperatur viel höher liegt, als das Existenzgebiet des Formaldehyds. Bei den für Formaldehyd zulässigen niederen Temperaturen ist aber die Kohle gegen Wasser ganz indifferent. Um demnach aus Kohle und Wasser Formaldehyd zu gewinnen, müßte man die Kohle bei hoher Temperatur auf das Wasser wirken lassen, so daß der gebildete Formaldehyd sogleich auf niedrige Temperatur gebracht und damit vor dem Zerfall geschützt wird.

In der Tat wurde von mir Formaldehyd erhalten, als der Lichtbogen aus Kohlenelektroden gegen Wasser schlug. Hierbei dienten mit Chlorgas behandelte und dann scharf ausgeglühte Stücke aus Kokoskohle als Elektroden, indem die eine Elektrode einige Millimeter über dem Wasserspiegel lag, die andere um ca. 10 cm entfernt unter das Wasser getaucht war; als Strom diente Wechselstrom von 60 000

Volt Spannung und 0,05 Ampère. Nach ungefähr 2 Stunden konnte mit der Morphin-Schwefelsäure Reaktion Formaldehyd nachgewiesen werden, aber nur in sehr geringen Mengen, während soviel Ameisensäure auftrat, daß die Flüssigkeit sauer reagierte und Permanganat gleich sichtbar reduzierte.

Wegen der unbefriedigenden Ausbeute an Formaldehyd wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt, sondern es wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um die Hydratisierung der Kohle zu erreichen, wobei statt reinen Wassers eine verdünnte Lauge zur Verwendung kam. Allerdings war hier nicht zu erwarten, daß Formaldehyd selbst isoliert werden könne, weil dieser unter der Einwirkung von Alkalien entweder aldolartig kondensiert, oder in Methylalkohol und Ameisensäure gespalten wird. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im ersten Kapitel des experimentellen Teiles dieser Arbeit niedergelegt.

Um vom Kohlenstoff aus zu seinen komplizierten Verbindungen zu gelangen, kann man außer der Hydratisierung dieses Elementes, wie schon oben angegeben, auch die Oxydation des Kohlenstoffs heranziehen, und zwar zunächst in wässriger Lösung. Hier wurde als Oxydationsmittel eine mit Osmium-Tetroxyd aktivierte Chloratlösung benutzt und gefunden, daß die verschiedenen Arten amorpher schwarzer Kohle schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft oxydiert werden zu Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Mellogen. Die Einzelheiten sind im zweiten Kapitel des experimentellen Teiles beschrieben.

Während die bisher erwähnten Versuche nur insofern brauchbare Ergebnisse lieferten, als sie erkennen ließen, daß der amorphe Kohlenstoff eine zum Teil unerwartete Reaktionsfähigkeit besitzt, kann man von der Kohle aus zu ihren komplizierten Verbindungen gelangen, wenn man über das Kohlenoxyd als Zwischenprodukt geht. Denn es

ist bekannt, daß Kohlenoxyd mit Lauge bei 170° unter Druck äußerst glatt ameisensaure Salze liefert, und es ist weiter zu erwarten, daß man von der Ameisensäure durch Reduktion zum Formaldehyd gelangt. In dieser Hinsicht liegen Versuche von Sabatier und Mailhe[1] vor, aus denen folgt, daß die Ameisensäure neben dem Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser bzw. in Kohlendioxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Zirkonerde, Aluminiumoxyd und Urandioxyd auch in Formaldehyd, Kohlensäure und Wasser übergehen kann, nach der Gleichung

$$2\,HCO_2H = HCOH + CO_2 + H_2O,$$

doch findet diese Reaktion nur in äußerst geringem Maße statt.

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2] soll Ameisensäure in Formaldehyd übergehen, wenn sie mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen über Eisen, Nickel, Zink, Glaswolle geleitet wird. Eigene Versuche lehrten aber, daß hier nur ganz außerordentlich geringe Ausbeuten erreichbar sind, und es scheint, als handelte es sich hier nur um ein Schutzpatent für ein noch nicht ausprobiertes Verfahren. Der scheinbar einfachste Weg, die Ameisensäure zu Formaldehyd zu reduzieren, ist von Franz Fischer und Prziza[3] versucht worden, indem sie mit Elektroden von starker Wasserstoffüberspannung arbeiteten. Sie konnten aber keinen Formaldehyd, sondern nur Spuren von Methylalkohol nachweisen.

Mit gutem Erfolge wurde von mir die Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd mittels Zink in Gegenwart von Platinmetallen oder Eisen versucht und nachgewiesen,

---

1. Compt. rend. 152, 1212.
2. Zentralbl. 1907, II 655.
3. Dissertation, Techn. Hochschule, 1913.

daß außer Methylalkohol reichliche Mengen von Formaldehyd erhalten werden können. Die Einzelheiten hierzu finden sich im dritten Kapitel des experimentellen Teiles.

Ueber den Zerfall der Formiate in der Hitze findet sich in Beilsteins Handbuch die Angabe, daß Calciumformiat neben Kohlenoxyd und Wasserstoff auch Methylalkohol und Spuren von Formaldehyd liefert. Die weitere Untersuchung lehrte nun, daß die Formiate je nach der Natur des basischen Bestandteiles in sehr verschiedener Weise zerfallen und daß ganz besonders aus Lithiumformiat sehr beträchtliche Mengen Formaldehyd und seiner Umwandlungsprodukte hervorgehen. Hiervon handelt das vierte Kapitel des experimentellen Teiles.

Die Bildung von Formaldehyd aus Ameisensäure bietet nun auch in anderer Hinsicht Interesse, denn sie steht in engstem Zusammenhang mit dem wichtigsten physiologischen Problem, nämlich mit der Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen. Da die Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht ausführbar ist, z. B. mittels elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff (Franz Fischer und Prziza, 1. c.), ist es wohl denkbar, daß in den grünen Pflanzenteilen durch das Licht ein ähnlicher Vorgang stattfindet, etwa in der Art, daß zunächst durch die Energie des Lichtes elektromotorische Kräfte ausgelöst werden, die aus Wasser an einem Teil des Chlorophylmoleküls Sauerstoff, am anderen Wasserstoff entwickeln. Dieser Wasserstoff wird durch die Kohlensäure depolarisiert, wobei dies zu Ameisensäure reduziert wird. Diese kann dann, wie meine Versuche zeigen, in Gegenwart von Eisen zu Formaldehyd weiter reduziert werden, und damit ist die Grundlage für den Aufbau der Kohlehydrate gegeben.

Nachdem somit die Reduzierbarkeit der Ameisensäure zum Hauptgegenstand dieser Arbeit gemacht worden war,

bot das gelegentlich der Oxydierbarkeit der Kohle durch aktivierte Chloratlösungen beobachtete Auftreten von Ameisensäure den Anlaß zu weiteren Versuchen über die Oxydierbarkeit der Ameisensäure und es wurde gefunden, daß die Ameisensäure Chlorate vortrefflich zu aktivieren vermag, indem sie diese zu Chlordioxyd reduziert, das dann weiterhin andere Stoffe oxydieren kann. Hiervon handelt das fünfte Kapitel des experimentellen Teils.

Danach ergibt sich folgende Einteilung der Arbeit:

Erstes Kapitel: Reaktionsfähigkeit der Kohle bei mittleren Temperaturen gegen Lauge.

Zweites Kapitel: Einwirkung von aktivierter Chloratlösung auf amorphe Kohlen.

Drittes Kapitel: Reduktion von Ameisensäure in Lösung und in Dampfform.

Viertes Kapitel: Zerfall der Formiate in der Hitze.

Fünftes Kapitel: Aktivierung von Chlorat durch Ameisensäure.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Natronlauge auf amorphe Kohlen bei mittleren Temperaturen.

Nach Haber[1] und Bruner löst sich Holzkohle in geschmolzenen Aetzalkalien bei 500° unter Wasserstoffentwickelung zu Karbonat auf. Le Blanc[2] fand, daß reine aus Kohlendioxyd und Natrium bereitete Kohle bei 650° mit Aetzkali auf ein Kohlenstoffatom drei Wasserstoffatome freimacht, indem zugleich Kalium entweicht und Karbonat zurückbleibt.

Bei tieferen Temperaturen hat Millon[3] aus einer bei 320° dargestellten Holzkohle unter dem Einfluß von Alkalien bei Luftzutritt eine humusartige Substanz erhalten, die sich in Wasser löste.

Meine Versuche wurden in dem niedersten, praktisch noch zulässigen Temperaturbereich von 120—180° ausgeführt, weil ich beabsichtigte, festzustellen, welcher Art die ersten Oxydationsprodukte der Kohle sind und wie weit die verschiedenen Sorten amorpher Kohle hiernach übereinstimmen.

---

1. Zentralbl. 1904. II, 1091; Zeitschr. f. el. Chem. 10, 697 (1904).
2. Ber. 45, 2309 (1912).
3. J. 1860, 68.

Durch heftiges Glühen bereitete Zuckerkohle mit 96,5 % Kohlenstoff und 0,6 % Wasserstoff zu 15 g mit 20 g reinstem Aetznatron und 40 ccm Wasser wurde 40 Stunden lang bei 160° in einer kohlensäurefreien Luft erhitzt. Die wässrige Lösung war schön braunrot gefärbt und zeigte grüne Fluorescenz; sie enthielt also das von Bartoli und Papasogli[4] aus Kohleanoden in Salpetersäure dargestellte saure kolloide Oxyd $C_{11}H_6O_7$. Daneben wurden kleine Mengen Mellitsäure nachgewiesen und Oxalsäure bis zu 1,7 g Kalciumoxalat isoliert. Die im Rückstand gebliebene Kohle lieferte bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches die gleichen Produkte in denselben Mengen, woraus folgt, daß nicht eine oberflächliche Beimengung der Kohle, sondern diese selbst in der angegebenen Weise reagiert. Wurde die Einwirkungsdauer der Luft verlängert, so nahm die Ausbeute an Oxalsäure nicht bemerkenswert zu, wohl aber stieg die Menge des gebildeten Karbonates fortwährend. Läßt man während des Erhitzens, um das Austrocknen zu verhindern, wiederholt kleine Mengen Wasser zutreten, so verläuft zwar die gesamte Oxydation rascher, aber die Ausbeute an Oxalat wird nur wenig geändert.

Das Oxalat ist demnach Vorstufe für das schließlich entstehende Karbonat. Demgemäß wirkt ein Zusatz von Sauerstoffüberträgern, wie z. B. 1 g Ammoniumvanadinat,[5] auf 20 g Aetznatrum in dem Sinne, daß zwar die Karbonatbildung beschleunigt wird, die isolierbare Oxalatmenge aber auf ca. 2 dmg sinkt und das rote Kolloid verschwindet. Von 220° aufwärts überwiegt die Geschwindigkeit der Karbonatbildung mehr und mehr, so daß die ursprünglichen Oxy-

4. G. 11, 468; 13, 37.

5. Es sei darauf hingewiesen, daß die nicht aus Metall bereiteten Handelssorten von Aetzalkalien meist etwas Vanadin enthalten. So erklärt sich der Umstand, daß Millon und Berthillot bei ihren Versuchen kein Oxalat fanden.

dationsstufen zu rasch durchlaufen werden, als daß man sie in namhaften Mengen isolieren könnte. Bei 120—130° dagegen ist binnen 20 Stunden die Bildung von Oxalat und rotbraunen Oxyden schon recht erheblich, während die Karbonatbildung noch langsamer folgt. Neben dem Oxalat findet sich in den bei 120—150° dargestellten Schmelzen stets ein wenig Formiat und bei Luftabschluß in Stickstoffatmosphäre ist dieses neben kleinen Mengen Karbonat das einzige Reaktionsprodukt.

Z. B. 2,5 g Kohle mit 10 g reinstem Aetznatron und 25 ccm Wasser im Silberrohr in Stickstoffatmosphäre während 24 Stunden auf 180° erhitzt, ließen die Bildung von 0,12 g Karbonat erkennen und lieferten soviel Ameisensäure, daß 0,0545 g Kalomel aus Sublimat ausgefällt wurden. Da im Rohr kein Druck auftrat, und die Ausbeute an Formiat bei längerem Erhitzen abnahm, bei 48 Stunden nur 0,0213 g Kalomel, so ist die bei Luftabschluß beobachtete Formiatbildung durch den adsorbierten Sauerstoffgehalt der Kohle verursacht und man muß annehmen, daß ohne die Gegenwart von Sauerstoff Aetznatron und Kohle bei 180° nicht bemerkenswert aufeinander wirken.

Ganz ähnlich wie die aus Rohrzucker bei heller Glut bereitete Kohle verhält sich Lampenruß, auch wenn er im Chlorstrom, und dann im Wasserstoffstrom ausgeglüht wurde. Wir erhielten aus 8 g Lampenruß 20 g reinstes Aetznatron und 40 ccm Wasser bei 160° neben dem rotbraunen Kolloid, die 1,7 g Kalciumoxalat entsprechende Menge Oxalsäure im Maximum und 0,15 g Kalomel aus der nebenher entstandenen Ameisensäure.

Acetylenruß wird unter den gleichen Bedingungen allerdings etwas langsamer oxydiert, lieferte aber doch 1,1 g Kalciumoxalat; dabei traten die gefärbten Kolloide zurück im Vergleich mit den voraus behandelten Kohlensorten. Als wesent-

liches Ergebnis dieser beschriebenen Versuche ist der Nachweis zu betrachten, daß amorphe Kohle durch den Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali schon bei 120—130° oxydiert wird und daß dabei neben den dunkelbraunen bis rot gefärbten Kolloiden auch Formiat und relativ viel Oxalat als Vorstufen der Karbonatbildung auftreten. Die verschiedenen Sorten amorpher Kohle verhalten sich hierbei sehr ähnlich.

II.

Einwirkung von aktivierter Chloratlösung auf amorphe Kohlen.

Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit der amorphen Kohlen gegen eine mit 0,05 g OsO_4 aktivierte Lösung von 25 g Natriumchlorat in 100 g Wasser ist sehr verschieden und läßt sich in absteigender Reihe, wie folgt, anordnen: Zucker-Schwefelsäure-Kohle, Buchenholzkohle, Lampenruß, gereinigte Knochenkohle, geglühte Zuckerkohle, Kienruß, Lindenkohle, Acetylenruß. Durch Anätzen mit Natronlauge bei 120° unter Luftzutritt oder mit Hypochloritlösung werden diese Unterschiede fast aufgehoben, auch wenn man die Kohlen nachträglich mit Salzsäure und Ammoniakwasser auswäscht und die damit bei der Aetzung zunächst entstandenen mellogenartigen Stoffe entfernt; denn es kommt nur darauf an, der Kohle eine den Katalysator gut adsorbierende Oberfläche zu geben.

Zur Beschleunigung der Reaktion wirkt ein Zusatz von 1 % Essigsäure oder 1 % primärem Natriumphosphat sehr günstig. Ruthenchlorür und in geringerem Grade auch Mangansulfat erhöhen die katalysierende Wirkung des Osmiumoxydes in bemerkenswerter Weise, so daß auch Acetylenruß ohne weitere Vorbearbeitung oxydiert wird.

Um die oxydierende Kraft des Chlorates und die Verbrennungsenergie der Kohle zur schnellen, eventuell dynamisch verwertbaren Wirksamkeit zu steigern, wird Buchenholzkohle mit $^1/_{10}$ des Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und bei 500° geglüht, so daß die Säure wieder entweicht.

Bis zur schäumenden, in einem wärmeisolierten Gefäß anhaltenden Kohlensäureentwicklung kann man die Reaktionsfähigkeit steigern, wenn man Rohrzucker in bekannter Weise mit Schwefelsäure verkohlt, dann auf 500° erhitzt, den Rückstand mit Ammoniakwasser auswäscht und bei 250° trocknet. Solche Kohle löst sich beim Erwärmen in der aktivierten Kaliumchloratlösung rasch auf und liefert gegen 70 % der theoretisch zu erwartenden Kohlensäure, außerdem aber auch mellogenartige, rotbraune Produkte zu ca. 35 % des angewandten Kohlegewichtes. Dabei destilliert Ameisensäure fort, nämlich für 100 g Kohle, die 32 g Kalomel entsprechende Menge. Kühlt man ab, noch bevor alles Kaliumchlorat verbraucht ist, so kristallisiert dieses in einer sehr auffallenden Form aus: zu Büscheln vereinigte, haarfeine, seideglänzende Kristalle, die schief zum Achsenkreuz auslöschen und dem monoklinen System angehören. Trotz des ungewöhnlichen Habitus liegt nur Kaliumchlorat vor, wie die Analyse ergab.

Merkwürdigerweise liefert die Chloratoxydation der Kohlen ähnlich wie die langsame Verbrennung an der Luft und die Einwirkung von Hypochlorit[1] neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd.

Z. B. entweicht aus 1) Buchenholzkohle beim Erwärmen mit 25 %iger Natriumchlorat- und 0,05 %iger Osmiumtetroxydlösung ein Gas, das aus 99 % CO_2 und 0,6 % CO besteht.

2) Durch starkes Glühen aus Rohrzucker bereitete Kohle liefert mit der gleichen Lösung in Gegenwart von 1 % primärem Natriumphosphat ein Gas mit 93 % CO_2, 6 % CO, 0,5 % O_2.

Vergleicht man bei 1) die verbrannte Kohlenstoffmenge mit dem verbrauchten Sauerstoff, so findet man, daß beide nahezu in dem Verhältnis stehen, welches die Bildung von Kohlendioxyd erfordert: verbrauchte Kohle 6,6 g, verbrauch-

ter Sauerstoff 17,5 g; demgemäß ist hier auch die Ausbeute an Mellogen und an Mellitsäure nur gering.

Dagegen beträgt für 2) die unter gleichen Umständen verbrauchte Kohle = 12,6 g und der verbrauchte Sauerstoff 21 g. Dabei werden 5 g Mellogen und 2 g Mellitsäure gebildet.

Zur Gewinnung von Mellogen geht man zweckmäßig von frisch geglühtem Lampenruß aus, kocht diesen am Rückflußkühler mit der aktivierten Chloratlösung (30 g $KClO_3$ auf 10 g Ruß) so lange, bis die Kohle nach dem Auswaschen mit Wasser sich fast ganz in verdünntem, wässrigem Ammoniak auflöst. Auch hierbei werden kleine Mengen Ameisensäure gebildet.

Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Ausziehen mit verdünnter Salzsäure gewinnt man einen glänzend schwarzen Rückstand, der sich in Ammoniakwasser mit tief schwarzbrauner Farbe auflöst, aber von reinem Wasser nur langsam mit gelbbrauner Farbe aufgenommen wird und nach Salzsäurezusatz ausfällt. Alkohol und Aether lösen kaum.

Diese dem Mellogen von Bartoli und Papasogli[2] ähnliche Substanz ist ein typisches Kolloid und wird demgemäß durch saure Elektrolyte ausgefällt. Die Analyse der bei 100° trocknen Substanz stimmt annähernd auf $C_{10}O_3H_2$, doch ist das Molekulargewicht allem Anschein nach viel größer. Dieses Material ist sehr geeignet zur Darstellung von Mellitsäure; man kann entweder mit angesäuerter aktivierter Chloratlösung weiter oxydieren oder man läßt Hypochloritlösung einwirken.

---

1. K. A. Hofmann und K. Ritter. Ber. 46,2854 (1913).
2. G. 11 468; 13, 37.

III.

Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd.

Der einfachste Weg, um aus anorganischen Stoffen den Formaldehyd darzustellen, wäre die Reduktion von Kohlenoxyd nach dem Schema

$$CO + H_2 = COH_2$$

In der Tat soll man[1] Formaldehyd beim Ueberleiten von Kohlenoxyd und Wasserstoff über Platinschwamm erhalten oder auch beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserdampf mit Hilfe eines elektrisch glühenden Platindrahtes. Aber die Ausbeuten sind sowohl nach den Originalangaben als auch nach eigenen Versuchen ganz minimal, so daß erst nach mehreren Tagen geringe Spuren Formaldehyd nachzuweisen sind. Dies erklärt sich daraus, daß die umgekehrte Reaktion, nämlich der Zerfall von Formaldehyd in Kohlenoxyd und Wasserstoff bei allen in Betracht kommenden Temperaturen ganz ungeheuer viel schneller verläuft als die der gewünschten Richtung. So fand Wieland,[2] daß Palladiumschwarz zwar den Formaldehyd in Kohlenoxyd und Wasserstoff zu spalten, aber umgekehrt keine Synthese zu bewirken vermag. Nach den Angaben von Losanitsch und Jovitschitsch[3] sollen Kohlenoxyd und

1. Siehe Abeggs Handbuch, S. 121.
2. Zentrbl. 1912. II, 1723.
3. Berichte 30, 136.

Wasserstoff im Ozonisator sich zu Formaldehyd vereinigen; aber auch unter diesen Bedingungen läßt sich Formaldehyd nur in Spuren und meist gar nicht auffinden, weil die entgegenlaufende Reaktion weitaus überwiegt und weil zudem leicht eine völlige Reduktion zu Methan einsetzt.

Unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes konnte Berthelot[4] eine minimale Bildung von Formaldehyd aus Kohlenoxyd und Wasserstoff beobachten, doch gibt er zu, daß in der photochemischen Reaktion

$$CO + H_2 = HCOH$$

das Gleichgewicht ganz überwiegend auf der Seite der Zersetzung liegt und zwar in noch viel höherem Grade als dies für den analogen Vorgang

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

gilt. Der Teil des ultravioletten Lichtes, der unfähig ist, Wasserdampf und Kohlendioxyd zu zerlegen, spaltet den trockenen und auch den in Wasser gelösten Formaldehyd in Kohlenoxyd und Wasserstoff, bringt aber selbst im Laufe eines Jahres keine merkliche Synthese des Formaldehyds zustande.

Nach Franz Fischer und Prziza[5] wird Kohlenoxyd an Bleikathoden bei 100 atm. Druck in neutraler Salzlösung reduziert; aber es entsteht kein Formaldehyd, sondern nur Methylalkohol und auch dieser nur in grade noch nachweisbarer Menge.

Otto Scheuer (Compt. rend. 158 1887; Zentrbl. 1914 II 469) hat Gemische von reinem Kohlenoxyd und Wasserstoff unter einem Druck von 1471 mm Quecksilber der Einwirkung von Radiumemanation unterworfen und gefunden, daß das Kohlenoxyd hierbei zuerst zu Formaldehyd reduziert wird,

---

4. Compt. rend. 126, 609.
5. Diss. Hochschule, Berlin 1913, S. 47.

welcher dann weiter in Methan, das Hauptprodukt der Reaktion übergeht. Die intermediäre Entstehung von Methylalkohol konnte nicht festgestellt werden. Auch bleibt die Ausbeute an Formaldehyd stets nur eine sehr geringe.

Dagegen bietet die vollständige Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan nach dem Schema

$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O$$

keine Schwierigkeiten, seitdem Sabatier[6] und Senderens im schwammförmigen Nickel den richtigen Katalysator gefunden haben. Schon bei 250° verläuft die Reaktion so vollkommen, daß man diese Darstellung von Methan vorerst versuchsweise in die Technik eingeführt hat.

Etwas günstiger stellen sich nach der vorhandenen Literatur die Aussichten auf die Gewinnung namhafter Mengen Formaldehyd, wenn man von der Ameisensäure ausgeht. Von den drei Zerfallsmöglichkeiten der Ameisensäure, nämlich

$$\text{I. } HCO_2H = CO_2 + H_2$$

$$\text{II. } HCO_2H = CO + H_2O$$

$$\text{III. } 2\,HCO_2H = HCOH + CO_2 + H_2O$$

wird nach Sabatier und Mailhe[7] die letztere Reaktion von einigen Kontaktsubstanzen wie Kieselsäure, Zirkonerde, Tonerde, Uranoxydul begünstigt. Doch sind auch hier die Ausbeuten an Formaldehyd minimal, weil die Reaktion II weitaus überwiegt.

Nach dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[8] wird Ameisensäure in Formaldehyd übergeführt, wenn sie mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen über Eisen, Nickel, Zink, Glaswolle, Glasperlen usw. geleitet wird.

---

6. Compt. rend. 134, 514.
7. Compt. rend. 152, 1212.

Schon diese Zusammenstellung ganz ungleichartiger Kontaktstoffe läßt erkennen, daß es sich hier sicher nicht um ein ausprobiertes Verfahren, sondern nur um eine Prioritätssicherung handelt. Auch sind keine Ausbeuten angegeben. Nach eigenen später zu besprechenden Versuchen sind die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik genannten Kontaktstoffe ganz ungeeignet und man erhält meist nicht einmal Spuren von Formaldehyd. Dagegen führen einige Platinmetalle zu deutlich erkennbaren Mengen Formaldehyd. Daß eine auch nur annähernd befriedigende Ausbeute an Formaldehyd nach dem erwähnten Patent unmöglich erreicht werden kann, ergibt sich schon aus der längst bekannten Tatsache, daß die Ameisensäure bei 160° in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerfällt, die nach alter Erfahrung bei den für Formaldehydbildung in Betracht kommenden Temperaturen nicht aufeinander einwirken.

Daß die Reduktion der Ameisensäure ganz außerordentliche Schwierigkeiten bereiten muß, folgt aus ihren verschiedenen Bildungsweisen wie z. B. der Reduktion von Bikarbonaten mit Natriumamalgam, oder der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf Kaliummetall, wo also ganz extrem starke Reduktionsmittel zur Anwendung kommen. Es muß demnach ameisensaures Alkali selbst gegen weitere Reduktion unempfindlich sein. Auch gelangten G. Bredig und S. R. Carter[9] bei Anwendung von hohem Druck aus Kohlendioxyd bezw. Bikarbonaten und Wasserstoff in Gegenwart mannigfaltiger Katalysatoren wie z. B. von Palladiummohr nur bis zur Ameisensäure und Franz Fischer[10] erhielt durch elektrolytische Reduktion von stark gepreßter Kohlensäure an Kathoden von großer Ueberspannung nur Ameisensäure und konnte weitere Reduktionsprodukte der Kohlensäure in keinem Falle nachweisen.

---

8. Zentrbl. 1907, II, 655.
9. Berichte 47, 541.
10. Diss. von Prziza Techn. Hochschule, Berlin 13.

Dagegen findet sich in dem Bericht[11] über den amtlichen Nachweis von Methylalkohol im Sprit eine Bemerkung, wonach die Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd gelingt, wenn man Magnesiumspähne und verdünnte Schwefelsäure etwa 30 Minuten lang unter lebhafter Wasserstoffentwicklung wirken läßt. Eigene Versuche lehrten, daß so in der Tat nachweisbare Mengen Formaldehyd aus der Ameisensäure entstehen, doch ergab die weitere Untersuchung, deren Einzelheiten weiter unten folgen, daß man weit höhere Ausbeuten an Formaldehyd erlangt, wenn man mit Zink in Gegenwart von Platinmetallen oder von Eisen oder von Vanadinoxyd die Ameisensäure reduziert. Freilich läßt sich unter keinen Umständen eine beschränkte Grenze überschreiten, weil der Formaldehyd selbst weiter reduziert wird zu Methylalkohol und zu Methan.

Auf ganz andere Weise noch erscheint die Aufgabe, aus Kohlenoxyd oder Ameisensäure den Formaldehyd zu erhalten, lösbar, wenn man zunächst die Formiate der Erdalkalien darstellt und diese trocken erhitzt. Nach einer Angabe in Beilsteins Handbuch entsteht hierbei nicht wie bei den Alkaliformiaten Oxalat und Wasserstoff, sondern kohlensaures Salz neben Holzgeist und Formaldehyd. Mit dieser höchst merkwürdigen Zersetzung steht wohl auch der Befund von L. Vignon[12] in Zusammenhang, wonach Wassergas, also ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Kalk unter 400° reichlich Methan liefern soll. Auch über diesen Zerfall der Formiate wurden eigene Versuche ausgeführt und gefunden, daß namentlich das Lithiumformiat beim trocknen Erhitzen neben viel Kohle ähnliche Produkte gibt, wie sie bei der trockenen Destillation von Kohlehydraten entstehen. Es ist ja auch kaum möglich, daß ein Erdalkaliformiat beim Zerfall den Formaldehyd als

11. Zentrbl. 1912, II, 942.
12. Bull. soc. chim. (4), 9. 18. und Compt. rend. 152, 871.

solchen in erheblichem Maße ausgibt, weil der Formaldehyd in Gegenwart basischer Oxyde oder Karbonate sehr schnell eine aldolartige Kondensation erfährt, die zu zuckerartigen Stoffen führt.

Aber gerade im Hinblick auf diesen letzteren Vorgang, der ja für den Assimilationsprozeß von besonderer Bedeutung ist, wurde der Zerfall der Formiate sorgfältig untersucht. Zur Abkürzung der nun folgenden Beschreibung der Versuche, aus Ameisensäure oder Kohlenoxyd Formaldehyd zu gewinnen, seien einige Angaben über Nachweis und Bestimmung von Formaldehyd in wässriger Lösung vorausgeschickt.

Unzweifelhaft die beste Probe auf Formaldehyd ist in dem amtlichen Bericht[13] über den Nachweis von Methylalkohol im Sprit zu finden. Danach wird der Methylalkohol mittels schwefelsaurer Permanganatlösung zu Formaldehyd oxydiert und dieser an der roten bis violetten Färbung mit Morphinschwefelsäure erkannt. Eigene Beobachtung lehrte nun, daß man am besten über die Lösung einiger Morphinkristalle in konzentrierter Schwefelsäure die wässrige auf Formaldehyd zu prüfende Flüssigkeit schichtet und dabei von außen kühlt. Wenn die Konzentration 0,2 g Formaldehyd in Liter beträgt, tritt an der Berührungsstelle sofort eine tief rotviolette Schicht hervor, bei 0,05 g sofort rosa Färbung, bei 0,01 g zeigt sich diese nach 5 Minuten. Man kann so mit einiger Uebung den Formaldehydgehalt rasch und ziemlich genau ermitteln.

Zur quantitativen Bestimmung[14] kleiner Mengen Formaldehyd behandelt man die Lösung mit $^1/_{10}$ n Jod und Lauge und titriert schließlich das nach dem Ansäuern wieder auftretende Jod mit $^1/_{10}$ n Thiosulfat zurück. Etwas größere Mengen Formaldehyd werden auf Grund eigener Erfahrung

13. Zentrbl. 1912, II, 942.
14. Zentrbl. 1906, I, 630.

am besten mittels Wasserstoffsuperoxyd und Lauge bestimmt, wobei man den nach der Gleichung

$$2CH_2O + 2NaOH + H_2O_2 = 2HCO_2Na + 2H_2O + H_2$$

entwickelten Wasserstoff volumetrisch bestimmt. Man führt diesen Versuch in einem Lungeschen Nitrometer folgendermaßen aus:

Zunächst werden zu den Versuchen folgende Lösungen hergestellt:

a) Käufliche Formaldehydlösung (ca. 35 % D. A. B. V.), 100 ccm mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt. Der Gehalt dieser Lösung wurde durch Titration und gewichtsanalytisch als Hexametylentetramin zu 3,4 % CH_2O bestimmt.

b) Wasserstoffsuperoxyd (Merck 33 %ig), 10 ccm mit Wasser auf 100 ccm verdünnt.

c) Eine Lösung von 20 g reinstem Aetzkali in 200 ccm Wasser.

Es wurden 3 ccm von b) mit 5 ccm der Lauge c) in das Nitrometer gebracht und mit höchstens 2 ccm Wasser nachgespült; dann wurde eine genau abgemessene Menge der Formaldehydlösung a), möglichst ohne daß Vermischung eintrat, zugegeben und wieder mit 2 ccm Wasser nachgespült. Nachdem der Hahn verschlossen war, wurde durch vorsichtiges Neigen die Flüssigkeit gut durcheinander gemischt und eine halbe bis dreiviertel Stunden sich selbst überlassen. Die Ablesung erfolgte unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes abzüglich der auf Quecksilber umgerechneten Flüssigkeitssäule; die Umrechnung geschah nach der Formel

$$\frac{\text{Höhe (in mm)} \times 1{,}1 \text{ (spez. Gew.)}}{13{,}5}$$

Die Ergebnisse der Versuche sind im Folgenden zusammengestellt:

1) 2 ccm (= 0,068 g CH_2O) Formaldehydlösung a) gaben 27,63 ccm H_2 = 25,13 ccm red. auf 0^0, 760 mm im Mittel aus drei Versuchen.

Ber.: 25,12 ccm bei 0^0 760 mm.

2) 1 ccm (= 0,034 g CH_2O) Formaldehydlösung a) gaben im Mittel aus drei Bestimmungen:

13,95 ccm H_2 = 12,75 ccm red. auf 0^0 760 mm.

Ber.: 12,56 ccm.

Das Gas bestand, wie die Analyse ergab, aus reinem Wasserstoff; nur bei einigen Versuchen konnten sehr geringe Mengen Sauerstoff, meist nur 0,2 bis 0,3 ccm festgestellt werden. Auch dieser kleine Fehler läßt sich vermeiden, wenn man statt der 3 %igen eine entsprechende Menge 1 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung verwendet.

Durch Zusatz von 1 ccm Methylalkohol zu obigem Reaktionsgemisch wird an dem Resultat nichts geändert, sodaß also diese Methode der Formaldehydbestimmung auch bei Gegenwart von Methylalkohol richtige Werte liefert. Dagegen übte der Zusatz von 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung einen wesentlichen Einfluß sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch auf die Menge des entwickelten Gases aus; es wurde in diesem Falle immer erheblich weniger Gas gefunden, als dem theoretischen Werte entsprach. Die Bestimmung läßt sich ebenso wie im Nitrometer auch sehr gut in der Anhängeflasche ausführen. Die gefundenen Werte stimmen gut überein.

Reduktion der Ameisensäure in wässriger Lösung.

Die Anregung zu diesen Versuchen ging, wie erwähnt, von der Angabe[15] aus, daß eine wässrige Ameisensäure

15. Zentrbl. 1912, II, 942.

durch den aus Magnesiumspähnen und verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff teilweise zu Formaldehyd reduziert wird. Bei der Nachprüfung stellte sich nun heraus, daß die Ausbeuten an Formaldehyd stets sehr gering bleiben und in gar keinem Verhältnis stehen zu dem nutzlos entweichenden Wasserstoff. Um diesen besser auszunutzen, wurden Wasserstoffsammler wie Palladium- oder Platinmohr zugegeben, aber es zeigte sich, daß hierdurch die Wasserstoffentwicklung noch viel stürmischer wird und das Magnesium in wenigen Sekunden unter starker Erhitzung verbraucht wird. Dazu fängt der Wasserstoff an der Luft meist sofort Feuer, weil einige die Entzündung einleitende Teilchen des Platinmetalles mitgerissen werden.

Deshalb wurden Metalle herangezogen, die elektromotorisch weniger wirksam sind als Magnesium, und zunächst gefunden, daß Eisen und Zinn mit wässriger Ameisensäure sehr kleine Mengen Formaldehyd erzeugen. Läßt man z. B. Zinngranalien mit einer Mischung aus 35 ccm konzentrierter Ameisensäure (spez. Gew. 1,22) und 70 ccm Wasser ca. 5 Tage bei 30—40° stehen, so bildet sich auf dem Zinn ein starker schlammiger Absatz von Metazinnsäure und in der Lösung ist Formaldehyd eben zu erkennen. Nach weiteren 7 Tagen ist die Reaktion auf Formaldehyd schon recht deutlich, aber die Ausbeute bleibt immer nur in sehr bescheidenen Grenzen. Ein Zusatz von Wasserstoffüberträgern, wie Palladium oder Platin, erwies sich wirkungslos, weil diese durch die Metazinnsäure bald eingehüllt und dadurch unbrauchbar werden.

Dem gleichen Uebelstand begegnet man bei Verwendung der unter dem Namen Devardasche Legierung bekannten Kupfer-Zink-Aluminiummischung.

Diese Versuche wurden zur besseren Ausnutzung des entwickelten Wasserstoffs in eisernen Autoklaven bei Tempe-

raturen von 90—100° vorgenommen und zwar stets in der Weise, daß 12 ccm Ameisensäure (spez. Gewicht 1,22) mit 50 ccm Wasser und 10 g Devardascher Legierung nach Zugabe des Katalysators im Becherglas eingeschlossen und 30 Stunden lang im Autoklaven erhitzt wurden. Hierbei versagten die folgenden Katalysatoren gänzlich: Iridium, Platin; während Palladium nur minimale Spuren Formaldehyd lieferte. Dagegen erwiesen sich als brauchbar Osmium, Ruthenium und Rhodium, indem die schließlich vorhandene Konzentration an Formaldehyd nach der Morphinreaktion geschätzt gegen 0,05 g pro Liter erreichte.

Am besten aber von allen Metallen eignet sich zu der beabsichtigten Reduktion das Zink und zwar in Form von Zinkgranalien, da Zinkstaub oder Zinkwolle zu schnell und Stangenzink zu langsam reagieren.

Reduktion von Ameisensäure durch aktiviertes Zink in offenen Gefäßen.

Die orientierenden Versuche wurden in kleinen mit Uhrglas bedeckten Erlmeyerkölbchen bei 30—40° und mit 12 ccm Ameisensäure (1,22) auf 50 ccm Wasser und 10 g Zinkgranalien ausgeführt. Ohne Katalysator trat so keine Formaldehydbildung auf und an sonst gebräuchlichen Katalysatoren blieben wirkungslos die Oxyde von Chrom, Molybdän, Uran, Arsenik. Kupfer und Titanoxyd lieferten nur spurenweise Formaldehyd, Eisen und Vanadin dagegen bedeutende Mengen. Am wirksamsten erwiesen sich einige Platinmetalle, zumal Palladium, Iridium, und Rhodium. Stets gelangten diese Aktivatoren nur in sehr kleinen Mengen von ungefähr 0,5 g des betreffenden Salzes für 10 g Zink zur Verwendung.

Dabei wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß die Art der Abscheidung des katalysierenden Metalls, in diesem Falle also des Platinmetalles von ausschlaggebender Bedeutung ist. Wenn man nämlich mit der Ameisensäure solange erwärmt, bis die Reduktion beendet ist, so findet sich das Platinmetall in feinster Verteilung in der Flüssigkeit schwebend und wenn dann später das Zink hinzukommt, so treibt der Wasserstoff die Metallflöckchen in wirbelnder Bewegung durch die Lösung. Wenn man aber zuerst das Zink mit dem Platinsatz zusammenbringt, so bildet dessen Metall einen Ueberzug auf dem Zink nach Art des schon lange für Reduktionsversuche gebräuchlichen Kupferzinkpaares.

Nun hat Paal[16] bei seinen Hydrierungsversuchen gefunden, daß die Wirksamkeit von Palladium oder Platin als Wasserstoffüberträger bedeutend abnimmt, wenn man diese Stoffe auf Metallen oder Oxyden fixiert. So heben Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Blei die Wasserstoffaktivierung durch Platin oder Palladium ganz auf, während Aluminium, Kobalt und Wismut sie stark abschwächen und nur Magnesium sowie Nickel keinen negativen, aber auch keinen positiven Einfluss ausüben. Auch Bleioxyd, Zinkoxyd, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd wirken hemmend. Dagegen erweist sich eine innige Mischung von Palladium mit Magnesia als besserer Wasserstoffüberträger wie das blosse Metall.

Danach stand zu erwarten, dass für die Reduktion der Ameisensäure durch den aus dem Zink entwickelten Wasserstoff die oben angegebene Form, nämlich die feinste Verteilung des Platinmetalls in der Flüssigkeit günstiger sein müsse als die sonst noch mögliche, nämlich die Fixie-

---

16. Berichte 46, 4010, und 3069.

rung des Metalls auf dem Zink. Die Versuche bewiesen aber das Gegenteil. Es konnte nämlich mit den in der Flüssigkeit schwebenden Platinmetallen nur eine ganz geringfügige Reduktion erzielt werden. Palladium gab nach 10 Tagen noch keine erkennbaren Spuren Formaldehyd, erst nach vier Wochen liess die Morphinreaktion eine schwach rosa Färbung beobachten, desgleichen Platin und die anderen Metalle dieser Gruppe. Auch die gleichzeitige Wirkung mehrerer Katalysatoren erwies sich bei der angegebenen Abscheidungsform gering, z. B. bewirkten Palladium + Rhodium, Palladium + Osmium, Palladium + Iridium, Palladium + Ruthenium binnen 10 Tagen keine erkennbare Formaldehydbildung; erst nach 4 Wochen trat diese mit den beiden erstgenannten Kombinationen kräftig hervor, während die zwei anderen Paare auch dann noch keine Spur Formaldehyd erzeugt hatten. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Palladium und Platin konnte nach zehn Tagen eine gute Formaldehydreaktion erzielt werden.

Dieses Ergebnis lässt erkennen, dass die Reduktion von Ameisensäure zu Formaldehyd nicht in derselben Weise verläuft wie die besonders von Paal und seinen Schülern aufgefundenen Hydrierungen mittels freiem Wasserstoff und fein verteiltem Palladium oder Platin. Auch blieben besondere Versuche, die Ameisensäure in Gegenwart von fein verteiltem Platin oder Palladium durch zugeleiteten Wasserstoff zu reduzieren, erfolglos. Dagegen erhält man schon nach wenigen Tagen sichere Formalinreaktionen, wenn man das Platinmetallsalz vorher dem Zink zufügt oder doch wenigstens erst dann zur Ameisensäure bringt, wenn das Zink schon zugegen ist, so dass also dem Platinmetall Gelegenheit geboten wird, sich am Zink anzusetzen. Man erkennt dann sofort, dass die Wasserstoffentwicklung lebhafter wird, und damit parallel verläuft die Reduktion zu Formaldehyd. Hier ergibt sich dann, nach der Schnellig-

keit der Formaldehydwirkung zu urteilen, die Reihe nach abnehmender Wirksamkeit geordnet: Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Platin, Osmium.

Dass die durch den Kontakt mit dem Platinmetall gesteigerte, lebhafte Wasserstoffentwicklung die Reduktion bewirkt und nicht eine sekundäre Reduktion von Zinkformiat in Betracht kommt, ergaben besondere Versuche, in denen zunächst 15 ccm Ameisensäure (1,22) mit 60 ccm Wasser und 10 g Zink 20 Stunden lang auf 60° erwärmt wurden, so dass die Wasserstoffentwicklung grösstenteils beendet war; dann erst wurden 3 g Zinkwolle und das Platinmetallsalz zugegeben und bei 30—40° einwirken gelassen. Obwohl hierbei die Zinkwolle schliesslich ganz verbraucht war, konnte weder mit Palladium noch mit Platin, Iridium, Osmium, Ruthenium Formaldehyd in nachweisbarer Menge erhalten werden. Nur der mit Rhodium angesetzte Versuch ergab eine geringe Formaldehydreaktion.

Aus diesen und den vorausgehenden Versuchen geht hervor, dass nur die von dem Element Zink-Platinmetall hervorgebrachte Wasserstoffentwicklung zum Formaldehyd führt, dass es sich also um eine Art von kathodischer Reduktion der Ameisensäure handelt. Da aber die besondere Natur des Platinmetalls einen erheblichen Einfluss geltend macht, ist weiterhin anzunehmen, dass nur die an dem fein verteilten, auf dem Zink sitzenden Platinmetall adsorbierte Ameisensäure oder deren dort adsorbierte Ionen von den durch die Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffatomen reduziert werden. Mit anderen Worten wird der Formaldehyd aus der an dem Platinmetall adsorbierten Ameisensäure durch den eben dort galvanisch nascierenden Wasserstoff erzeugt nach dem Schema:

$$HCOOH + 2H = H_2C \cdot (OH)_2$$

Bekanntlich ist ja der Formaldehyd in wässriger Lösung grösstenteils als Hydrat vorhanden.

Demgemäss hängt die Schnelligkeit, mit der Formaldehyd entsteht, wesentlich ab von der Geschwindigkeit, mit der der Wasserstoff an dem System Zink-Platinmetall entweicht. Vergleichende Versuche liessen hier die Platinmetalle in folgende absteigende Reihen einordnen: Vanadin, Iridium, Eisen, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Platin, Osmium, indem Iridium und Palladium schon nach wenigen Stunden, Rhodium, Ruthenium nach Tagen, Platin und Osmium erst nach 14 Tagen bis 3 Wochen kräftige Formalinreaktionen erkennen liessen. Dieser Reihe entsprechend zeigen die mit Iridium oder Palladium katalysierten Systeme aus 10—20 % iger Ameisensäure und Zinkgranalien vom dritten Tage an keine Zunahme der Formaldehydmenge, die mit Ruthenium oder Rhodium eine deutliche, und endlich ergeben die mit Platin oder Osmium eine während drei Wochen noch ansteigende Ausbeute an Formaldehyd.

Mit dieser Geschwindigkeit der Formaldehydbildung geht die im Maximum erreichbare Ausbeute an Formaldehyd keineswegs parallel, einerseits deshalb, weil bei lebhafter Wasserstoffentwicklung natürlich viel Wasserstoff ungenützt entweicht, andererseits aber auch deshalb, weil die Reduktion nicht bei dem Formaldehyd stehen bleibt, sondern über diesen hinaus zum Methylalkohol führt, wie später gezeigt wird. Die besten maximalen Ausbeuten gibt das Palladium mit 0,06 g Formaldehyd aus 10 g Ameisensäure, dann folgen Platin und Rhodium mit 0,02 g Formaldehyd, hierauf der Reihe nach absteigend Iridium, Ruthenium, Osmium.

Um die Ausbeute an Formaldehyd zu steigern, wurden dem mit Palladium aktivierten System der Reihe nach Zusätze der anderen Platinmetalle gemacht und gefunden, dass

in diesem Falle Platin, Rhodium und Osmium die schliessliche Menge an Formaldehyd fast verdoppeln, während Iridium sie vermindert und Ruthenium sie ganz aufhebt. Das mit Iridium aktivierte System wird durch den Zusatz von Rhodium verstärkt, durch Osmium aber aufgehoben. Das mit Rhodium aktivierte System wird durch Iridium nicht verändert, aber durch Osmium gelähmt.

Reduktion der Ameisensäure mit Zink im geschlossenen Rohr.

Bei den vorausgehenden Versuchen konnte der nicht sofort zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff frei entweichen, und deshalb mußte die sekundäre Reaktion des im Platinmetall okkludierten Wasserstoffs auf den zunächst entstehenden Formaldehyd zurücktreten. Um nun diese Wirkung kennen zu lernen, sowie um die trotz des Vorausgehenden immer noch bestehende Möglichkeit zu prüfen, ob der in den Teilchen des Platinmetalls okkludierte bzw. adsorbierte Wasserstoff auch zur Formaldehydbildung beitrage, wurden die folgenden Versuche in zugeschmolzenen Röhren unter dem hohen Druck des entwickelten Wasserstoffs ausgeführt.

Je 9 ccm Ameisensäure (1,22), 75 ccm Wasser und 9 g Zinkgranalien wurden im Rohr mit dem Platinmetallsalz aktiviert, dann die noch freie Hälfte des Rohres mit Kohlendioxyd gefüllt und hierauf das Rohr zugeschmolzen. Diese Rohre wurden 50 Stunden lang auf 70—75° erhitzt und dann 78 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Wie zu erwarten, zeigte sich beim Oeffnen ein gewaltiger Druck, der nach der Berechnung ca. 20 Atm. betragen mußte.

Im Inhalt der Röhren wurde bestimmt:

a) Der Gehalt an Formaldehyd durch Titration[17]) der in alkalischer Lösung gebundenen Jodmenge, sowie schätzungsweise nach der Intensität der Morphinschwefelsäurefärbung beurteilt.

b) Der Gehalt an noch vorhandener Ameisensäure inklusive des Zenkformiates in bekannter Weise durch Reduktion von Quecksilberchlorid und Wägen des gebildeten Kalomels.

c) Der Gehalt an Methylalkohol nach Oxydation des Formaldehyds mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd durch darauf folgende Oxydation[18]) des Methylalkohols zu Formaldehyd, und schliessliche Schätzung des Formaldehyds nach der Morphinschwefelsäure-Methode. Weil diese letzteren Resultate nur annähernd richtig sein können, wurden auch keine zahlenmässigen Bestimmungen der Menge des Methylalkohols, sondern nur vergleichende Angaben gemacht.

Ergebnisse:

1. Aktiviert mit Palladium: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,006 g; auf 1 l = 0,07 g Methylalkoholreaktion deutlich.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	5,38
	verbraucht	4,92 g

2. Aktiviert mit Platin: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,032 g; auf 1 l = 0,38 g Methylalkoholreaktion sehr schwach.

---

17. Zentralbl. 1905, I, 630.

18. Amtliche Vorschrift zur Bestimmung des Methylalkohols, Zentrlbl. 1912, II, 942.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	3,15
	verbraucht	7,15 g

3. Aktiviert mit Palladium und Platin: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,0504 g auf; 1 l = 0,6 g Methylalkoholreaktion deutlich.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	3,98
	verbraucht	6,32 g

4. Aktiviert mit Ruthenium: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,012 g; auf 1 l = 0,15 g Methylalkoholreaktion sehr schwach.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	2,59
	verbraucht	7,71 g

5. Aktiviert mit Rhodium: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,0176 g; auf 1 l = 0,22 g Methylalkoholreaktion schwach.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	5,41
	verbraucht	4,89 g

6. Aktiviert mit Osmium: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,0512 g; auf 1 l = 0,64 g Methylalkoholreaktion sehr schwach.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	4,30
	verbraucht	6,0 g

7. Aktiviert mit Iridium: gewaltiger Druck. Formaldehyd gef. 0,0056 g; auf 1 l = 0,07 g Methylalkoholreaktion sehr stark.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	4,30
	verbraucht	6,0 g

8. Aktiviert mit Vanadinat: Druck stark. Formaldehyd gef. 0,0075 g; auf 1 l = 0,09 g Methylalkoholreaktion deutlich.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	5,15
	verbraucht	5,15 g

9. Aktiviert mit Eisenvitriol: Druck mäßig. Formaldehyd gef. 0,0185 g; auf 1 l = 0,22 g Methylalkoholreaktion mäßig.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	1,99
	verbraucht	8,31 g

10. Kontrollversuch mit 9 ccm Ameisensäure (1,22), 75 ccm Wasser, 9 ccm Formalinlösung (35 % ig), 9 g Zinkgranalien, aktiviert mit Palladium: Druck mäßig. Formaldehyd gef. 1,953 g, verwendet 3,5 g. Methylalkoholreaktion sehr deutlich.

Ameisensäure	verwendet	10,30
„	gefunden	4,94
	verbraucht	5,36 g

11. Kontrollversuch ohne Zink mit 9 ccm Ameisensäure (1,22), 75 ccm Wasser, 0,2 g Rhodiumchlorür mit Kohlensäure gefüllt, zugeschmolzen, 44 Stunden bei 72—78°, kein Druck im Rohr, keine Morphinschwefelsäurereaktion. Das Rhodiumchlorür war zu fein verteiltem Metall reduziert.

12. wie 11., aber statt 0,2 g Rhodiumchlorür verwendet 0,3 g $Na_2Pt\,Cl_6 . 6\,aqua$. Kein Druck, zweifelhafte

Morphinreaktion. Das Platinchlorid war zu fein verteiltem Metall reduziert.

Aus 11. und 12. geht hervor, dass der mit konzentrierter Ameisensäure und einigen Platinmetallen, wie besonders mit Rhodiumpulver[19], sonst eintretende Zerfall

$$H_2CO_2 = CO_2 + H_2$$

bei der von uns gewählten Konzentration keine Rolle spielt. Der bei 1. bis 7. beobachtete gewaltige Druck rührt also nicht vom Zerfall der Ameisensäure her, sondern wird durch den aus dem Zink entwickelten Wasserstoff bzw. das bei der Reduktion gebildete Methan erzeugt. Doch tritt das Methan, wie eine Analyse des Gases aus 5. zeigte, nur in untergeordneter Menge auf. Bei 8. und 9. war der Druck verhältnismässig schwach, weil das Zink in erheblich geringerem Grade verbraucht war als bei 1. bis 7. Auch bei 10. war der Druck nur mäßig, obwohl das Zink fast ganz verbraucht war. Dies erklärt sich daraus, dass der Wasserstoff von dem anfangs reichlich vorhandenen Formaldehyd teilweise verbraucht war, was ja auch aus der Abnahme der Formaldehydmenge um rd. 1,5 g hervorgeht. Als Reduktionsprodukte des Formaldehyds treten Methylalkohol und Methan auf.

Weil nun der Formaldehyd unter den hier innegehaltenen Bedingungen noch weiter reduziert wird, kann die Ausbeute an Formaldehyd niemals der verbrauchten Ameisensäure entsprechen, sondern die verbrauchte Ameisensäure erscheint wieder in der Summe: Formaldehyd + Methylalkohol + Methan und die gefundene Formaldehydmenge ist gleich der Differenz: gebildeter Formaldehyd — reduziertem Formaldehyd.

---

19. Richters Lehrb. f. organ. Chem. I, 266 (1909).

Eine aldolartige Kondensation kommt in der stets sauer reagierenden Flüssigkeit nicht in Betracht. Um dies experimentell zu beweisen, wurden je 10 ccm mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingeengt, bis die Temperatur 120° zeigte. Bei keinem Versuch konnte eine Bräunung festgestellt werden.

Wenn auch die Ausbeuten an Formaldehyd infolge der weitergehenden Reduktion nicht gross sind, ergeben doch diese Versuche, dass die Ameisensäure bei 70—75° durch den aus Zink in Gegenwart eines aktivierenden Platinmetalls oder in Gegenwart von Eisen bzw. Vanadyloxyden entwickelten Wasserstoff in bedeutendem Masse reduziert wird, und zwar ohne Selbstzerfall in Kohlensäure und Wasserstoff zu erleiden. Damit ist das wissenschaftlich und technisch hoch interessante Problem, aus Kohlenoxyd über die Ameisensäure als Zwischenprodukt zum Formaldehyd, der Grundlage aller Kohlehydrate und zum Methylalkohol zu gelangen, um ein beträchtliches Stück gefördert. Um praktisch befriedigende Ausbeuten an diesem Produkt zu erhalten, müsste man fortan die Versuchsbedingungen so weit vervollkommnen, dass der gebildete Formaldehyd genügend rasch aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Doch liegt dieses Ziel ausserhalb des Rahmens der gegenwärtigen Arbeit, die zunächst nur eine wissenschaftliche Untersuchung der Ameisensäure hinsichtlich ihrer Reduzierbarkeit bzw. Oxydierbarkeit bezweckte.

Ordnet man die aktivierenden Stoffe nach den erzielten Ausbeuten an Formaldehyd, so erhält man die folgende Reihe, wobei die Formaldehydmengen in Klammern beigefügt sind:

A. 1. Osmium (0,0512),
2. Palladium + Platin (0,0504),
3. Platin (0,032),

4. Ferrosalz (0,0185),
5. Rhodium (0,0176),
6. Ruthenium (0,012),
7. Vanadinoxyd (0,0075),
8. Palladium (0,006),
9. Iridium (0,0056).

Diese Reihe, die wohlgemerkt nur für die unter hohem Wasserstoffdruck ausgeführten Versuche gilt, weicht vollkommen ab von der früher aus den Vergleichen in offenen Gefässen abgeleiteten Reihe, die hier wiederholt sei.

B. 1. Palladium (0,06),
2. Platin oder Rhodium (0,02),
dann weiter absteigend: Iridium, Ruthenium, Osmium.

Bei dem Vergleich fällt am meisten auf, dass Osmium in Reihe A an erster, in Reihe B an letzter Stelle, und dass umgekehrt Palladium in A nahezu an letzter, in B an erster Stelle steht. Diese und auch die anderen weniger ausgeprägten Verschiebungen erklären sich einfach aus der sekundären Wirkung des Wasserstoffes, der in B entweichen mußte, also die Formaldehydmenge durch weitere Reduktion in Methylalkohol usw. später nicht mehr verhindern konnte, während er in A den Formaldehyd grösstenteils reduzierte. Für eine solche sekundäre, der Formaldehydausbeute ungünstige weitere Reduktion ist nun das Palladium besonders geschickt, weil es bekanntlich in Gegenwart von molekularem Wasserstoff auch die schwierigsten Hydrierungen durchführt. Dagegen ist das Osmium in unserem Falle kein Wasserstoffüberträger, denn es wird in Lösungen selbst durch sehr energische Reduktionsmittel nur zum Dioxyd OsO_2 reduziert, das naturgemäß keinen Wasserstoff absorbieren kann. Auch zeigt obige Tabelle,

dass Palladium unter dem gespannten Wasserstoffdrucke deutlich Methylalkohol gibt, während Osmium nur Spuren von Methylalkohol erzeugte.

Die Reihe A gibt ja nur die Differenzen der Formaldehydbildungsgeschwindigkeit — der Formaldehydreduktionsgeschwindigkeit, während in der Reihe B die Formaldehydreduktion wegen des Entweichens des Wasserstoffs zurücktritt und jedenfalls von niedrigerer Grössenordnung ist als in Reihe A. Mit anderen Worten lässt sich sagen: das Osmium oder richtiger das Osmiumoxyd besorgt zwar die Reduktion der Ameisensäure weit weniger rasch als das Palladium, aber das Osmiumdioxyd lässt den einmal gebildeten Formaldehyd weiter bestehen, während das Palladium ihn mit Hilfe des Wasserstoffs weiter reduziert. Noch besser als Reihe B gibt die verschiedenen Geschwindigkeiten der Ameisensäurereduktion zu Formaldehyd die weiter vorn auf Grund der Beobachtung der Zeit des ersten kräftigen Auftretens der Formaldehydreaktion aufgestellte Reihe c): 1. Vanadinoxyd, 2. Iridium, 3. Eisen, 4. Palladium, 5. Rhodium, 6. Ruthenium, 7. Platin, 8. Osmium.

Sie bidet nahezu die Umkehr zu A und zeigt, dass die langsam wirkenden Aktivatoren in geschlossenem Rohr, also unter Wasserstoffdruck, die besten Formaldehydausbeuten und umgekehrt, dass die am raschesten wirkenden Aktivatoren die geringste Formaldehydausbeute unter Wasserstoffdruck geben. Der Grund hierfür liegt nach dem oben Stehenden darin, dass diejenigen Aktivatoren, welche die Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd schnell bewirken, auch die weitere Reduktion zu Methylalkohol und Methan, wenn auch weniger schnell, so doch noch rasch genug bewirken, um die Ausbeute an Formaldehyd niedrig zu halten, während die trägeren Aktivatoren, z. B. das Osmium, die Reduktion bis zum Formaldehyd nur langsam

besorgen, aber dessen weitere Reduktion noch erheblich langsamer fortführen, so dass eine beträchtliche Anhäufung an Formaldehyd zustande kommt.

Am deutlichsten sieht man dies aus Reihe A und C am Iridium, das unter den Platinmetallen den Formaldehyd am schnellsten liefert, aber auch, wie Nr. 7 der Tabelle zeigt, die grössten Mengen Methylalkohol gibt und so schliesslich bei Wasserstoffdruck die schnellsten Ausbeuten an Formaldehyd gibt. Obwohl in heterogenen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeiten von vielen Komplikationen beeinflusst sind, z. B. durch die Adsorption und die Diffusion, so lässt sich doch in erster Annäherung das Schema aufstellen: Ausbeute an Formaldehyd = Zeit × (Geschwindigkeit der Bildung A — Geschwindigkeit der Zerstörung B). Nimmt man $B = 1 \cdot A$, so ist Ausbeute =

$$\frac{\text{Zeit} \times A\ (n-1)}{n}$$

ist $n = 1$, also $A = B$, dann wird man niemals den Formaldehyd finden können, und dies wird der Grund sein, warum Fischer[20] und Prziza bei der elektrolytischen Reduktion der Ameisensäure an Elektroden von hoher Ueberspannung nur Methylalkohol und kein Formaldehyd fanden.

Ist n sehr gross, wie bei den trägen Katalysatoren, so ist die Ausbeute gleich dem Produkt aus der Zeit und der Formaldehydbildungsgeschwindigkeit, ist n klein, so ist die Ausbeute um den n-ten Teil vermindert.

Reduktion der Ameisensäure durch Wasserstoff am trockenen Kontakt.

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik soll Ameisensäure in Formaldehyd übergeführt

20. Dissert. Technische Hochschule, Berlin 1913, S. 47. Ber. 47, 256 (1914).

werden, wenn sie mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen über Eisen, Nickel, Zink, Glaswolle, Glasperlen geleitet wird.

Die Nachprüfung dieser Angabe hat ergeben, dass auf diese Weise kein Formaldehyd, wenigstens nicht mit einiger Sicherheit, erhalten werden kann. Die Ameisensäure zerfällt bekanntlich[21] schon bei 160° fast vollständig in Kohlendioxyd und Wasserstoff, während Kontaktstoffe, wie die oben genannten, erst bei höherer Temperatur, Nickel z. B. erst oberhalb 200° Hydrierungen bewirken kann.

Positive Ergebnisse wurden erst erzielt, als die Platinmetalle in feiner Schicht auf Asbest aufgetragen herangezogen wurden.

Um den Wasserstoff von Kontaktgiften zu befreien und zugleich mit Ameisensäuredämpfen zu sättigen, wurde das Gas zuerst durch Permanganatlösung, dann durch konzentrierte Schwefelsäure und zuletzt durch wasserfreie Ameisensäure von gewöhnlicher Temperatur geleitet. Hierauf trat der Gasstrom in ein kurzes Verbrennungsrohr, das mit Asbest gefüllt war, um die Temperatur des Gases möglichst gleichmässig zu erhalten. Der mit Platinmetall bedeckte Asbest befand sich erst in der letzten vom Gas zu durchströmenden Schicht, damit das Produkt sogleich in die Vorlage treten konnte, ohne eine vielleicht anders temperierte Schicht des Kontaktes durchlaufen zu müssen. Denn bei der Leichtigkeit, mit der der Formaldehyd weiter reduziert oder aldolartig kondensiert werden kann, war zu gewärtigen, dass die an dem Kontakt, dessen Temperatur gemessen wurde, gebildeten Formaldehydmengen an den weiteren anders temperierten Schichten verändert werden könnten.

Am wirksamsten erwies sich Rhodiumasbest, der bei 150° nach wenigen Stunden schon so erhebliche Mengen Formaldehyd lieferte, dass die Morphin-Schwefelsäure-Reak-

21. Richter, Organische Chemie (1909), S. 266.

tion sofort kräftig auftrat. Auch unterhalb 150° bis herab zu 90° bildete sich noch Formaldehyd, aber mit geringerer Ausbeute als bei 150°.

Iridiumasbest zeigte sich bei ca. 100° gut wirksam. Für Palladiumasbest erwies sich ein Zusatz von Kalk günstig, so dass bei 150° recht deutlich erkennbare Formaldehydmengen auftraten. Der grösste Teil des Wasserstoff-Ameisensäuregemisches blieb aber unverbraucht und die Ausbeuten an Formaldehyd blieben stets unter 1 %. Deshalb wurden die Versuche in dieser Richtung nicht länger fortgesetzt, als zur ersten Orientierung nötig war.

Noch geringer, nämlich 1:1000, sind die Ausbeuten an Formaldehyd, wenn man Kohlenoxyd mit dem dreifachen Volumen Wasserstoff gemischt über Platinmetallasbest leitet. Doch wurde mit Sicherheit festgestellt, dass Palladiumasbest bei 120—150° Formaldehyd liefert. Denn nach ca. achtstündigem Durchleiten des Gasgemisches trat die Morphinreaktion mit schöner rosa Farbe auf.

Weil die weiter vorne mitgeteilten Versuche eine gute Reduzierbarkeit der Ameisensäure durch Zink und Platinmetall ergeben hatten, schien es wünschenswert, auch zu versuchen, ob man von der Kohlensäure ausgehend auf diesem Wege zum Formaldehyd gelangen könne. Die Kohlensäure lässt sich ja bekanntlich zu Ameisensäure reduzieren, und so konnte man auf den ersten Blick hin annehmen, dass die Bildung von Formaldehyd aus Kohlendioxyd über die Ameisensäure hinweg in einer Operation ausführbar sei.

Aber bei näherer Betrachtung zeigte sich, dass alle bisher bekannten Methoden, um die Kohlensäure zu Ameisensäure zu reduzieren, nur in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe verlaufen, so z. B. die Reduktion von Karbonaten mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Alkali oder feuch-

tem Kaliummetall. Auch die von Franz Fischer und Prziza ausführlich studierte kathodische Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure verläuft in der alkalisch reagierenden Region der Kathode. Desgleichen fand Bredig[22]), dass die Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure mit Wasserstoff und Palladiummohr am besten bei den Karbonaten oder Dikarbonaten vor sich geht. Meine Reduktionsversuche der Ameisensäure zu Formaldehyd waren aber nur in Gegenwart saurer Reaktion erfolgreich und deshalb wird man, um gute Ausbeuten zu erzielen, den Prozess stets in zwei getrennten Phasen durchführen müssen, nämlich

1. Reduktion der Kohlensäure in alkalischem Medium zu Formiat;
2. Reduktion der aus 1. dargestellten Ameisensäure in saurem Medium zu Formaldehyd und Methylalkohol.

Es lässt sich leicht vorstellen, wie die assimilierende Pflanze diese beiden Prozesse kombinieren kann, wenn man sich vergegenwärtigt, dass das Protoplasma aus den amphoteren Amidosäuren aufgebaut ist. Wenn die Pflanze die Energie des Lichtes zu einer elektrolytischen Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff vornehmen kann, so wird sie mit dem Wasserstoff an einem alkalischen Pol Formiat bilden und dieses sekundär an einem sauren Pol zu Formaldehyd reduzieren.

Es ist nun auch wirklich gelungen, allerdings in bescheidenem Grade, diese letzteren Bedingungen zu verwirklichen, und zwar durch die folgenden Versuche:

10 g Natriumkarbonat wurden mit 200 ccm Wasser, 10 g Zinkwolle und einigen Tropfen Platinmetallsalz im offenen Erlenmeyerkolben mit Kohlensäure gesättigt, und zwar Tag über bei 50—60°, des Nachts aber bei gewöhnlicher Tem-

22. Ber. 47, I. 541 (1914).

peratur. So konnte erreicht werden, dass nachts die Flüssigkeit schwach saure Reaktion annahm, die sie unter Tage bei 60° gegen alkalische Reaktion umtauschen musste.

Nach 14tägiger Behandlung gab das mit Palladium aktivierte System sehr deutlich die rosafarbene Morphinreaktion, auch das mit Rhodium aktivierte System gab dieselbe Reaktion deutlich. Platin, Iridium, Ruthenium erwiesen sich innerhalb dieser Versuchsdauer als unbrauchbar, doch trat natürlich stets Formiat in leicht erkennbaren Mengen auf.

Als dieselben Versuche im zugeschlossenen Rohre ausgeführt wurden, trat nur Formiat, aber kein Formaldehyd auf, wohl deswegen, weil unter Bildung von Zinkkarbonat die freie Kohlensäure bald verbraucht war und von da an dauernd alkalische Reaktion herrschte, welche der Formaldehydbildung zuwider ist.

IV.

Zerfall der Formiate in Hitze.

Bekanntlich[1] gehen die Formiate von Natrium und Kalium beim Erhitzen in Oxalate oder Karbonate über, während Wasserstoff entweicht. Dieser tritt dabei in einem solchen Grade der Reinheit auf, wie er durch andere Methoden nicht erreicht wird. Dies ändert sich aber, wenn man zu den Formiaten der Erdalkalien übergeht; denn nach älteren Angaben liefert ameisensaurer Kalk bei der trocknen Destillation auch geringe Mengen Formaldehyd, Methylalkohol und Methan. Als neuere Arbeit über die Zersetzung der Formiate mit besonderer Berücksichtigung der technischen Herstellung von Wasserstoff ist die von G. Levy und A. Piva[2] zu erwähnen. Sie fanden, dass Kalziumformiat in einer Stickstoffatmosphäre bei 550° stürmisch zerfällt, und zwar hauptsächlich im Sinne der Gleichung

$$(HCO_2)_2\,Ca = CaCO_3 + H_2 + CO.$$

Ausserdem konnten als Produkte dieser Zersetzung nachgewiesen werden: Kohlendioxyd, Methan und Kohle.

Ich untersuchte den Zerfall der verschiedenen Formiate vornehmlich im Hinblick auf die Möglichkeit, durch Selbstreduktion der Formiate den Formaldehyd oder seine Umwandlungsprodukte zu erhalten. Diese Frage steht in

---

1. Richter, Organ. Chemie I, 266 (1909).
2. Ann. Chim. I, 1 (1914); Zentralbl. 1914 I, 1380.

direktem Zusammenhang mit dem Problem, aus Kohlensäure über die Ameisensäure zu den Kohlehydraten zu gelangen.

Ermutigend war zunächst die Beobachtung, dass die Formiate von Praseodym, Neodym, Cer, Thor und Mangan beim Erhitzen im offenen Tiegel einen deutlichen Geruch nach Formalin zeigten, sowie die weitere Feststellung, dass diese Formiate sowohl als auch die der alkalischen Erden im Probierrohr erhitzt, ziemlich erhebliche Mengen Kohle ausscheiden unter Verbreitung eines empyreumatischen Geruches.

Als dann die ersterwähnten Formiate im feuchten Kohlensäurestrom bis zur völligen Zersetzung auf 450° erhitzt wurden, ging ein braunes, teerähnliches Produkt über, das Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Ausserdem hinterblieben auf 100 g Formiat berechnet 0,5—0,6 g Kohle; und bei Neodym- und Praseodym-Formiat war im Destillat deutlich Formaldehyd mittels der Morphinschwefelsäurereaktion nachzuweisen.

Ausführlichere Versuche wurden mit Calcium-, Magnesium- und Lithiumformiat angestellt, deren Zerfall bei 480 bis 500° rasch verläuft, und im feuchten Kohlensäurestrom verhältnismässig viel von dem empyreumatischen Teer liefert. Dieser riecht ähnlich wie das Destillat aus Buchenholz und stimmt auch nach seinen chemischen Reaktionen vielfach mit diesem überein. Ergibt z. B. mit Isatin- oder Phenanthrenchinon-Schwefelsäure dunkelviolette Färbung, mit Anilinacetat Rotfärbung, mit Salzsäure-Phloroglucin einen dunklen Niederschlag, und färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn olivgrün. Es geht daraus hervor, dass in dem Teer aus den genannten Formiaten Körper der Furfurangruppe enthalten sind. Auch lässt sich Aceton sowohl durch die Jodoformprobe wie durch Nitroprussid-Natrium nachweisen und die zum amtlichen Nachweis von

Methylalkohol[3] dienende Probe fiel stets positiv aus. Wesentlich gesteigert wird die Ausbeute aus diesen Produkten, wenn man z. B. Calciumformiat in einem Kohlensäurestrom zersetzt, der durch konzentrierte Ameisensäure geleitet und dadurch mit Ameisensäuredämpfen gesättigt worden ist. Insbesondere waren dann die Ausbeuten von Formaldehyd so bedeutend, dass sie quantitativ bestimmt werden konnten.

So gaben 5 g Calciumformiat 0,016 g Formaldehyd und etwa $^1/_5$ dieser Menge an Methylalkohol. Auch die Kohleabscheidung stieg von 0,24 g auf 0,52 g Kohle für 100 g Formiat.

Diese durch die Zuführung von Ameisensäuredampf vermehrte Ausbeute beweist, dass nicht etwa Beimengungen in dem übrigens nach der Analyse völlig reinen Formiat, sondern die Ameisensäure bzw. das Formiat selbst durch ihren Zerfall die Produkte der Holzdestillation liefert. Als Zwischenprodukt entsteht zuerst der Formaldehyd, der ja auch als solcher nachgewiesen wurde, wenn auch nur in einer Ausbeute von 0,1—0,3 pro 100 Formiat, falls in Kohlendioxyd-Ameisensäuredampf destilliert wurde.

Es ist aber auch gar nicht möglich, dass grössere Mengen Formaldehyd unter diesen Bedingungen gefasst werden. Denn bekanntlich wird der Formaldehyd durch Aetzkalk, Calciumcarbonat u. dgl. aldolartig kondensiert und geht über in Glycolylaldehyd, i-Arabinose und verschiedene Hexosen. Weil nun die Formiatzersetzung bei 450—500° verläuft, müssen auch die Kohlenhydrate zerfallen, und man kann nur ihre Zerfallsprodukte erwarten. Diese wurden ja auch, wie oben angegeben worden ist, aufgefunden. Um den Formaldehyd beobachten zu können, muss man ihn

3. Zentralbl. 1912 II, 942.

schnell aus dem Kontakt mit dem Erdalkalikarbonat entfernen, indem man im raschen Kohlensäurestrom erhitzt. Ueber die Grösse des Betrages, in welchem das Formiat zur Bildung von Formaldehyd und seinen sekundären Produkten dient, gewinnt man am leichtesten Aufschluss durch Messung der bei dem Zerfall entweichenden Gase. Zu diesem Zweck wurde das Formiat im feuchten Kohlensäurestrom auf 500° bis zur völligen Entgasung erhitzt, und die Gase wurden im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Gefunden für 100 Teile kristallisiertes Formiat:

1. Calciumformiat: 9 Teile CO, 0,3 Teile H_2, 0,24 Teile Kohle. Teerige Produkte mehr als bei 2.
2. Magnesiumformiat, 19—20 Teile CO, 0,1—0,12 Teile H_2, 0,3 Teile Kohle. Teerige Produkte weniger als bei 1.
3. Traubenzucker mit dem gleichen Gewicht Kalk gemischt:
   100 Teile Traubenzucker: 2,2 Teile CO, 0,4 Teile H_2, 22 Teile Kohle.
   Teerige Produkte: sehr viel.

Weil der Gang dieser Zersetzung von der Schnelligkeit, mit der die Wärme zugeführt wird, in nicht unerheblichem Grade abhängt, sind diese Angaben nur relativ genau, doch lassen sie zunächst sicher erkennen, dass die Menge und Beschaffenheit der gasförmigen Produkte aus den Formiaten durch den nachträglichen Zerfall der Kohlenhydrate nicht merklich beeinflusst werden, denn der Traubenzucker liefert bei grossen Mengen Kohle nur geringe Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ferner zeigt sich, dass bei dem Zerfall von Magnesiumformiat bedeutend mehr Kohlenoxyd und weniger Wasserstoff auftritt, als bei dem Kalciumformiat. Für dieses gilt in der Hauptsache die Zersetzungsgleichung:

$$CaC_2O_4H_2 = CaCO_3 + CO + H_2$$

mit 21,5 Teilen CO und 1,5 Teilen H_2 auf 100 Teile Kalciumformiat; für jenes gilt sowohl die analoge Gleichung

$$MgC_2O_4H_2{}^4 = MgCO_3 + CO + H_2$$

mit 18,7 Teilen CO und 1,3 Teilen H_2 auf 100 Teile Magnesiumformiat, als auch die weit mehr Kohlenoxyd liefernde Reaktion:

$$MgC_2O_4H_2 = MgO + 2CO + H_2O$$

mit 37,4 Teilen CO auf 100 Teile Magnesiumformiat.

Der Formaldehyd mit seinen nachfolgenden Produkten und der Methylalkohol können nur aus der Reaktion

$$\ddot{M}eC_2O_4H_2 = \ddot{M}eCO_3 + CO + H_2$$

stammen, insoweit Wasserstoff und Kohlenoxyd nicht als solche, sondern zu Formaldehyd verbunden austreten. Indem dieser von den umgebenden Erdalkalikarbonaten und Oxyden aldolartig kondensiert wird, und diese Stoffe an heisseren Stellen weiter zerfallen, entsteht das dem Holzteer überraschend ähnliche Empyreuma.

Sättigt man den Kohlensäurestrom mit Formaldehyddämpfen, so entsteht in der Tat viel mehr Empyreuma und Kohle, indem das zersetzte Erdalkaliformiat als Kontaktsubstanz im erwähnten Sinne wirkt.

Bei Calciumformiat ist nun im Gegensatz zu Magnesiumformiat die an sich günstige Reaktion:

$$CaC_2O_4H_2 = CaCO_3 + CO + H_2$$

vor der ungünstigen Reaktion

$$CaC_2O_4H_2 = CaO + 2CO + H_2O$$

weit bevorzugt, aber das Kohlenoxyd und der Wasserstoff

4. Bereehnet auf das verwendete Hydrat $MgC_2O_4H_2 + 2H_2O$.

treten grösstenteils als solche oder in Form von Methan aus, und die Formaldehydbildung bleibt sehr geringfügig, wie dies am einfachsten aus der geringen Ausbeute an Kohle abzuleiten ist.

Viel günstiger in unserem Sinne verläuft der Zerfall von Lithiumformiat. Bei ungefähr 470° geht die Reaktion überraschend schnell vor sich und es entweichen grosse Mengen schwerer weisser Dämpfe von empyreumatischem Geruch, während brauner Teer und viel Kohle zurückbleiben. Im feuchten Kohlensäurestrom wurden gefunden für 100 Teile kristallisiertes Lithiumformiat: 9,3 Teile CO, 0,1 Teil H_2, 5,6 Teile Kohle, während nach der Gleichung 1

$$2LiHCO_2 \cdot H_2O = Li_2CO_3 + CO + H_2$$

für 100 Teile folgen: 20 Teile CO, 14 Teile H_2.

Berechnet man die abgeschiedene Kohle auf ursprünglich vorhandenes Kohlenoxyd, so folgen für 5,6 Teile Kohle = 13 Teile CO. Addiert man hierzu die gefundenen 9,3 Teile CO, so erkennt man, dass die Gleichung 1. den Hauptverlauf der Reaktion angibt, jedoch mit der Massgabe, dass mehr als die Hälfte des Kohlenoxydes mit dem Wasserstoff zunächst als Formaldehyd verbunden bleibt, der dann die oben angegebenen sekundären Produkte liefert und diese natürlich in weit grösserer Ausbeute als alle anderen bisher untersuchten Formiate.

Es folgt aus dem Vorausgehenden, dass von den verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten der Formiate für die Formaldehydbildung nur die in der Gleichung

$$MeC_2O_4H_2 = MeCO_3 + CO + H_2$$

ausgedrückte in Betracht kommt. Es ist aber keineswegs sicher, ob diese Gleichung wirklich die erste Phase der Reaktion ausdrückt oder ob nicht vielmehr in erster Linie Formaldehyd als solcher austritt:

$$MeC_2O_4H_2 = MeCO_3 + COH_2,$$

der dann bei der hohen Temperatur weitgehend in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt[5]. Für diesen Zerfall des Lithiumformiates erscheint uns das primäre Auftreten von Formaldehyd sogar weitaus wahrscheinlicher, als seine sekundäre Bildung aus Wasserstoff und Kohlenoxyd, und zwar deshalb, weil die Ausbeuten an den Formaldehydprodukten viel grösser sind, als sie durch eine nachträgliche Vereinigung von Kohlenoxyd und Wasserstoff geliefert werden könnten; denn trotz eifriger Versuche von vielen Seiten ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Gase in nennenswerten Mengen zu Formaldehyd zu vereinigen. Auch spricht zugunsten der Annahme des primären Auftretens von Formaldehyd der Umstand, dass gerade das auffallend rasch sich zersetzende Lithiumformiat weitaus die besten Ausbeuten gibt.

Es ist somit nachgewiesen, dass man von dem Kohlenoxyd ausgehend über das Lithiumformiat zum Formaldehyd und seinen zahlreichen pyrogenen Umwandlungsprodukten: Kohle, Methylalkohol, Aceton und furfuranhaltigem Teer gelangt, und zwar in sehr erheblicher Ausbeute.

---

5. S. Abbegs Hdb. S. 121.

V.

Aktivierung von Chloraten durch Ameisensäure.

Nach K. A. Hoffmann[1] lassen sich die verschiedenen Arten amorpher Kohle durch mittels Osmiumtetroxyd aktivierte Chloratlösungen zu Kohlensäure oxydieren, während Mellogen zurückbleibt. Die Kohlensäureentwicklung verläuft hierbei zunächst meist langsam, wird aber später öfters so lebhaft, dass anhaltendes Aufschäumen zu beobachten ist. In diesem Stadium reagiert die Flüssigkeit stark sauer, und es treten leicht nachweisbare Mengen von Chlordioxyd auf. Im geschlossenen Rohr bei 150° erfolgt auch bei schwerer angreifbaren Sorten Kohle nach 1—2 Stunden heftige Explosion.

Die Ursache für dieses auffällige Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit wurde später gefunden, indem sich zeigte, dass während des Vorganges Ameisensäure entsteht, die aus dem Chlorat Chlordioxyd entwickelt. Die weitere Untersuchung, über die hier berichtet wird, ergab, dass Ameisensäure, zumal bei höheren Konzentrationen, die Chlorate sehr energisch aktiviert, indem sie diese unter Kohlensäureentwicklung zu Chlordioxyd reduziert, das dann seinerseits die betreffenden Oxydationen bewirkt. Hierbei kommt die Säurestärke der Ameisensäure nicht so sehr in

---

1. Ber. 46, 1665 (1913).

Betracht, als ihre reduzierende Wirkung, wie daraus hervorgeht, dass Essigsäure, Mono- und Trichloressigsäure sowie Phosphorsäure in zur Ameisensäure äquivalenten Konzentrationen das Chlorat nicht merklich angreift.

Auffallend und für die praktische Anwendung massgebend ist weiter der Umstand, dass die Ameisensäure aus dem im Vergleich zum Dioxyd schwer reduzierbaren Chlorat das Chlordioxyd viel schneller frei macht, als sie dieses selbst verbraucht. Man kann deshalb mit Hilfe des durch die Ameisensäure gelieferten Chlordioxyds andere Stoffe oxydieren, die vom angesäuerten Chlorat allein nicht angegriffen werden, und zwar erhält man, wie gezeigt werden wird, bis zu $^5/_6$ des Chloratsauerstoffs in Form des beabsichtigten Oxydationsproduktes, während nur $^1/_6$ von der Ameisensäure verbraucht werden. Es liegt hier einer der scheinbar paradoxen Fälle vor, wo ein Reduktionsmittel einen Oxydationsprozess gegenüber einer anderen schwer oxydierbaren Substanz ermöglicht.

Löst man 2 g Natriumchlorat in 50 ccm der käuflichen 95 %igen Ameisensäure, so beobachtet man in der Wärme bald das Auftreten von Kohlendioxyd und Chlordioxyd. Bei 15° verläuft die Reaktion genügend langsam, um messend gut verfolgt werden zu können, indem nach 5 Tagen gegen 52 ccm Kohlendioxyd entwickelt sind, während in der Flüssigkeit reichlich Chlordioxyd vorhanden ist, ohne dass durch angesäuerte Silbernitratlösung nennenswerte Mengen Chlorsilber gefällt werden. Man erkennt daraus den schrittweisen Verlauf der Reduktion des Chlorates, der zunächst zum Chlordioxyd führt, von diesem aber nicht gleichzeitig zum Chlorid fortschreitet.

Für die folgenden quantitativen Versuche wurden 4,07 g Kaliumchlorat in je 100 ccm Ameisensäure verschiedener Konzentration gelöst und in verschlossenen Flaschen vor

direktem Licht geschützt, bei 20° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden 5 ccm abgezogen und zu angesäuerter Jodkaliumlösung gegeben. Die zur Titration des freigemachten Jods verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung sind in der Zeichnung als Ordinaten eingetragen, die an den Kurven beigefügten Prozente beziehen sich auf den anfänglichen Prozentgehalt der Ameisensäure, der sich im Laufe der Reaktion nur wenig änderte, weil die Ameisensäure im grossen Ueberschuss über das Chlorat vorhanden war und zudem die vom Chlorat und der Ameisensäure maximal erzeugbaren Mengen Wasser für 4,07 g $KClO_3$ nur 1,8 g Wasser betragen.

Würde aus dem vorhandenen Chlorat alles Chlordioxyd in Freiheit gesetzt und als solches erhalten bleiben, so müsste die Ordinathöhe 83 erreicht werden, während unsere Kurven zeigen, dass im Maximum nur 46 % der theoretisch möglichen Chlordioxydmenge vorgefunden werden. Daraus folgt, dass die Ameisensäure, noch bevor alles Chlordioxyd entwickelt ist, anfängt, dieses weiter zu reduzieren. Vom 11. Tage an ist das Maximum überschritten und die Chlordioxydmenge sinkt bei der fast wasserfreien Säure schnell, bei den verdünnteren langsam herab, wird aber auch nach 60 Tagen noch nicht vollständig verbraucht.

Die Kurven sind demnach die Resultanten aus den Kurven, die man erhalten würde, wenn die Ameisensäure zwar das Chlorat zu Chlordioxyd, aber dieses nicht weiter reduzieren würde, und den Kurven, die die Reduktion des Chlordioxyds zu Salzsäure bzw. Chlorid darstellen würden. Diese letzteren lassen sich aus der Fig. 2 konstruieren, in der die Mengen Chlorsilbergramme, die durch 5 ccm der Lösung aus Silbernitrat gefällt werden, als Ordinaten eingezeichnet sind.

Bei vollständiger Reduktion des Chlorates zu Chlorid müssten durch 5 ccm gefällt werden 0,238 g Chlorsilber.

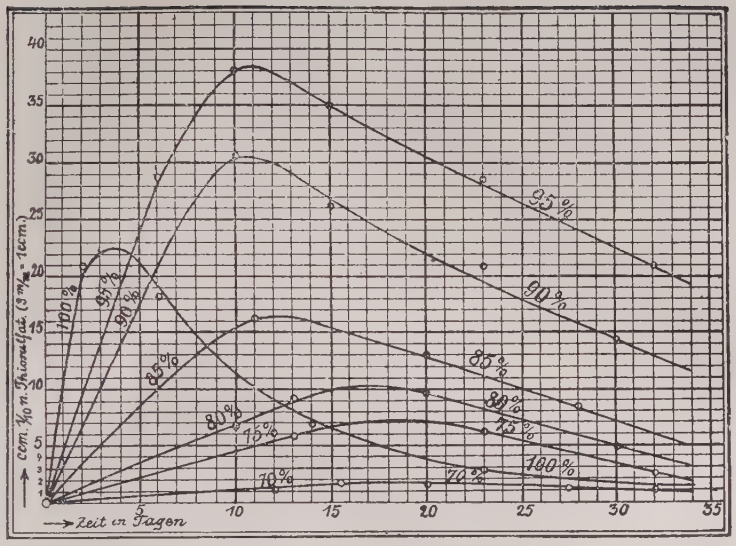
ccm. 1/10 n. Thiosulfat. (3 mm = 1 ccm.)
Zeit in Tagen
100 %
95 %
90 %
85 %
80 %
75 %
70 %
65 %

Fig. 1.

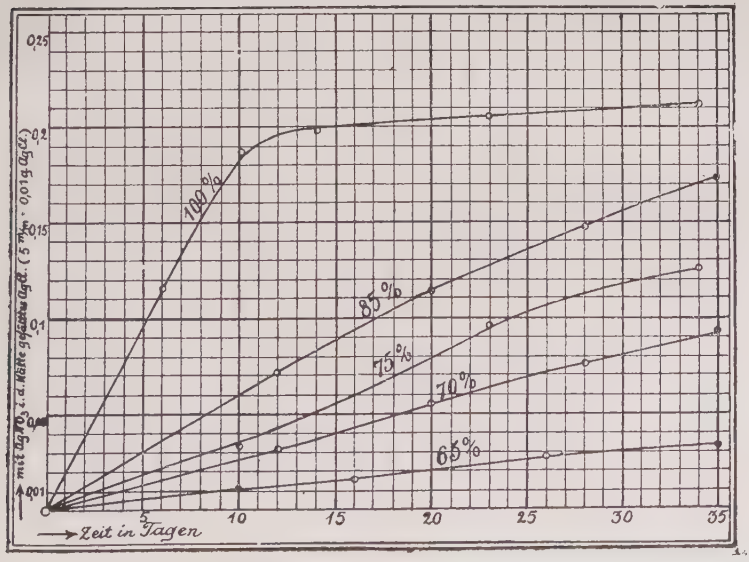
mit dgl. d. Kette gefüllte Appl. (5 mm = 0,01 g Agl.)
Zeit in Tagen
100 %
85 %
75 %
70 %
65 %

Fig. 2.

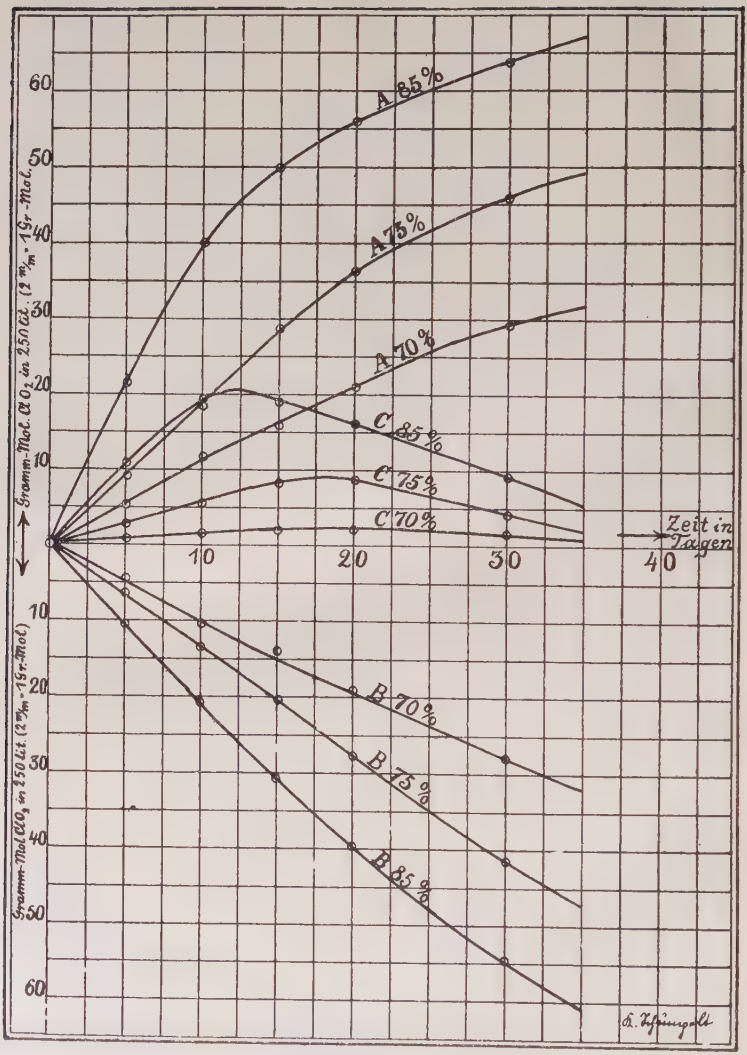
A 85%
A 75%
A 70%
C 85%
C 75%
C 70%
B 70%
B 75%
B 85%
Zeit in Tagen
10
20
30
40
60
50
40
30
20
10
Gramm-Mol. O_2 in 250 Lit. (2^{m} - 1^{gr}-Mol.
Gramm-Mol CO_2 in 150 Lit. (2^{m} - 1^{gr}-Mol)

Fig. 3.

Man sieht, dass die vollständige Reduktion zu Chlorid auch von der 100 % igen Ameisensäure binnen 40 Tagen nicht erreicht wird und dass ihre Kurve bei 0,2 g Chlorsilber rasch der Horizontalen sich nähert. Dieser im Vergleich zu den verdünnteren Säuren stark ausgeprägte Knick erklärt sich aus dem verzögernden Einfluss, den das bei der Reaktion gebildete Wasser auf die Reduktion des Chlordioxydes zu Chlorid ausübt. Dieser Einfluss ist naturgemäss bei einer fast wasserfreien Säure relativ viel stärker, als bei einer schon verdünnten. Die Reduktion des Chlordioxydes durch die Ameisensäure wird übrigens durch Belichtung sehr beschleunigt. Z. B. wurden zwei geschlossene Flaschen mit derselben Chlorat-Ameisensäurelösung fünf Tage lang bei derselben Temperatur aufbewahrt. Danach zeigte die eine, dem direkten Sonnenlichte ausgesetzte, für 5 ccm einen Wirkungswert entsprechend 20,4 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat, die andere in einer Blechkapsel verschlossene einen solchen von 26,9 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat. Da nicht angenommen werden kann, dass durch das Licht die Entwicklung von Chlordioxyd aus Chlorat und Ameisensäure verzögert wird, folgt hieraus, dass in der belichteten Probe das Chlordioxyd rascher verbraucht wird, als in der nicht belichteten.

Da nun die zu den Kurven 1 und 2 führenden Daten aus denselben Lösungen entnommen sind, ist eine Störung der gegenseitigen Beziehungen durch das Licht ausgeschlossen.

Nach dem Vorausgehenden ist die jeweils durch Titration bestimmte Chlordioxydmenge gleich der Differenz aus der entwickelten und der unter Chloridbildung verbrauchten Menge. Diese letztere folgt aus Fig. 2, weil ein Mol. ClO_2 gibt 1 Mol. AgCl. Die entwickelte Chlordioxydmenge, wie sie zu dem gegebenen Zeitpunkt vorhanden wäre, wenn die Ameisensäure aus dem Chlorat nur das

Chlordioxyd freimachte, ohne dieses weiter zu reduzieren, ist dann gleich der Summe aus der tatsächlich vorgefundenen, Fig. 1, und der verbrauchten Menge.

In Fig. 3 geben die stark bezeichneten Kurven C an, wieviel g Mol. Chlordioxyd in 250 l auf Grund der Jodtitration enthalten sind, die Kurven B geben an, wieviel g Mol. Chlordioxyd für 250 l zu Chlorsilber reduziert sind, und die Kurven A geben an, wieviel g Mol. Chlordioxyd für 250 l aus dem Chlorat freigemacht wurden und jemals vorhanden sein müssten, wenn die Ameisensäure das Chlordioxyd nicht weiter angreifen würde. Bei vollkommenem Verbrauch des Chlorates zu Chlordioxyd müssten die Kurven A enden in Ordinatenpunkt 83,4, desgleichen die Kurven B bei 83,4 unter der Abscisse. Man sieht, dass sowohl die Entwicklung, als auch die Reduktion des Chlordioxydes mit steigendem Wassergehalt verlangsamt werden, und zwar in der Art, dass die Kurven A bei fortschreitender Verdünnung den Kurven B immer ähnlicher werden und bei ungefähr 70 %iger Säure fast gleich im entgegengesetzten Sinne verlaufen, so dass Entwicklung und Verbrauch von Chlordioxyd nahezu gleich schnell erfolgen und in keinem Zeitpunkt erhebliche Mengen Chlordioxyd beobachtet werden können. Umgekehrt wird der Verlauf der Kurven A um so steiler und verschiedener von den Kurven B, je konzentrierter die Säure ist, d. h. also, die Entwicklung von Chlordioxyd erfolgt dann immer schneller im Vergleich zum Verbrauch und die Menge des für andere Zwecke verfügbaren Chlordioxydes wächst bis zu einem Optimum bei ungefähr 95 %iger Ameisensäure (vgl. Fig. 1).

Hat man demnach einen durch angesäuerte Chloratlösung allein nicht merklich angreifbaren Stoff zu oxydieren, so wird man mit starker, am besten mit 95 %iger Ameisensäure diesen Zweck erreichen.

Gute Beispiele hierfür sind die Oxydation 1. von Indigo, 2. von Anilin, 3. von Anthracen.

Zu 1. 10 ccm einer 1 %igen Lösung von Indigoschwefelsäure werden mit Wasser und Ameisensäure auf 60 ccm gebracht und dann mit 4 ccm einer 40 %igen Natriumchloratlösung versetzt. Bei Zimmertemperatur und zerstreutem Tageslicht wird die Umfärbung von blau nach gelb vollständig:

binnen 5 Std. mit 5 ccm Wasser und 45 ccm Ameisensäure (1,22)
„ 17 „ „ 10 „ „ „ 40 „ „
„ 8 Tag. „ 20 „ „ „ 30 „ „
„ 18 „ „ 25 „ „ „ 25 „ „

während bei 35 ccm Wasser und 15 ccm Ameisensäure auch nach 20 Tagen eine blaugrüne Farbe bestehen blieb. Man sieht, dass für die Geschwindigkeit dieser Oxydation nicht die durch die Konzentration der Wasserstoffionen ausdrückbare Säurestärke massgebend ist, denn diese Konzentration ist nach dem Verdünnungsgesetz in einer mässig konzentrierten Säure grösser als in einer hoch konzentrierten. Der Vorgang beruht in erster Linie auf der Reduktion des Chlorates durch die Ameisensäure zu Chlordioxyd, das dann den Indigo bleicht. Demgemäss bleibt Essigsäure statt der Ameisensäure fast wirkungslos: mit 5 ccm Wasser und 45 ccm Eisessig war nach 10 Tagen der Umschlag noch nicht beendet.

Zu 2. 5 ccm Anilin wurden mit Wasser und Ameisensäure auf 55 ccm gebracht und dann mit 5 ccm der 40 %igen Natriumchloratlösung vermischt, bei 25—30° stehen gelassen. Die Fällung von blaugrünen Flocken trat ein

binnen 2 Tagen mit 10 ccm Wasser und 40 ccm Ameisensäure (1,22)
„ 7 „ „ 20 „ „ „ 30 „ „
„ 17 „ „ 30 „ „ „ 20 „ „

während bei 40 ccm Wasser und 10 ccm Ameisensäure nach

20 Tagen kein Anilingrün zu beobachten war, desgleichen bei 10 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig.

Zu 3. 5 g Anthracen wurden mit 3 g Kaliumchlorat und 100 ccm Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur 36 Stunden lang öfters geschüttelt, dann mit Wasser verdünnt und das Anthrachinon nach Vorschrift der Höchster Farbwerke mittels 100 %iger Schwefelsäure von dem Anthracen getrennt und schliesslich über Magnesia sublimiert.

Es ergab sich, dass fast wasserfreie Ameisensäure nur 2,7 g Reinanthrachinon lieferte, während 90 %ige Ameisensäure 3,65 g Reinanthrachinon gab. Dieses Ergebnis im Einklang mit den Angaben der Fig. 1, wonach das Optimum der Ausbeute an wirksamem Chlordioxyd nicht bei fast wasserfreier Ameisensäure, sondern bei einer schwach verdünnten liegt.

Nimmt man statt der Ameisensäure Essigsäure, so kann man bei 100 %iger Essigsäure erst nach 7 Tagen Anthrachinon qualitativ nachweisen, bei 90 %iger erst nach 10 Tagen. Auch hieraus sieht man, dass die nicht reduzierende Essigsäure weit hinter der reduzierenden Ameisensäure zurückbleibt hinsichtlich der Fähigkeit, das Chlorat zu aktivieren.

Geht man mit der Verdünnung der Ameisensäure zu weit, etwa bis zu einer 55 %igen Säure, so wird die Anthrachinonbildung erst nach 7 Tagen qualitativ deutlich nachweisbar, entsprechend dem Verlauf der Kurven in 1. und der Kurven C in 3, der erkennen lässt, dass von 70 %iger Ameisensäure abwärts fast kein freies Chlordioxyd mehr auftritt, weil die Entwicklung und der Verbrauch durch die Ameisensäure selbst fast gleich langsam verlaufen.

Um die maximale Ausbeute an Anthrachinon mit einer gegebenen Menge Chlorat zu erreichen, wurden 3,53 g Natriumchlorat mit 6 g Anthracen von 97 % Reingehalt in

100 ccm 90 %iger Ameisensäure zunächst mehrere Tage bei 20° unter öfterem Umschütteln behandelt und schliesslich solange auf 60° erwärmt, bis alles Chlorat verbraucht war. Danach lieferte die Flüssigkeit 2,63 g Chlorsilber, während aus 3,53 g Natriumchlorat zu erwarten standen 4,76 g AgCl. Es war demnach ein erheblicher Teil des Chlors substituierend in das Anthracen eingetreten, entsprechend unserer früheren Feststellung, dass die Ameisensäure-Chloratlösung mittels ihres Chlordioxydgehaltes oxydierend wirkt.

Aus dem mit Wasser gefällten Rohanthrachinon wurde das reine Anthrachinon durch Behandlung mit 100 %iger Schwefelsäure und Sublimation über Kalk gewonnen und gefunden: 5 g Reinanthrachinon. Unter der Annahme, dass $^5/_6$ des Oxydationswertes vom Chlorat zur Anthrachinonbildung verwertet werden, folgt eine Ausbeute von 5,4 g Reinanthrachinon.

Es werden demnach ziemlich genau $^5/_6$ vom Oxydationswert des Chlorates für die Anthrachinonbildung verwertet und nur $^1/_6$ von der Ameisensäure verbraucht, wie dies auch zu erwarten ist, wenn die Ameisensäure aus dem Chlorat das Chlordioxyd entwickelt und dieses dann das Anthracen oxydiert.

Will man in bezug auf das Anthracen die maximale Ausbeute an Anthrachinon erhalten, so muss man gemäss dem Vorhergehenden den berechneten Ueberschuss an Natriumchlorat verwenden. So wurde gefunden: aus 5 g Natriumchlorat, 5 g Anthracen, 90 ccm Ameisensäure (1,22) und 10 ccm Wasser 5,4 g Anthrachinon. Auch bei 80 ccm Ameisensäure in 20 ccm Wasser war die Ausbeute noch sehr nahe an der theoretischen, aber bei 70 ccm Säure und 30 ccm Wasser sank sie bereits auf 4,5 g. Essigsäure erweist sich ebenso wie in den vorausgehenden Fällen durchaus nicht als gleichwertig mit der Ameisensäure; denn 5 g Natriumchlorat, 5 g Anthracen, 90 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser gaben nur 0,26 g Reinanthrachinon.

In der vorliegenden Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass man durch die Reduktionswirkung der Ameisensäure die Chlorate zu anderweitigen Oxydationen aktivieren kann. Dieses Ergebnis steht insofern nicht vereinzelt da, als durch frühere Arbeiten, zumal von Engler, gezeigt wurde, dass man auch den gasförmigen Sauerstoff durch Reduktionsmittel (Autoxydatoren) für andere nicht direkt durch molekularen Sauerstoff oxydierbare Stoffe (Akzeptoren) wirksam machen kann.

Befremdend ist an diesen Erscheinungen der Umstand, dass der reduzierende Aktivator A ein träges Oxydationsmittel B schneller in ein wirksameres Oxydationsmittel C verwandelt, als er dieses weiter verbraucht. Dem Aktivator A gegenüber ist demnach B wirksamer als C, während den zugemischten Axezptoren D gegenüber C wirksamer ist als B.

Daraus folgt unmittelbar, dass man Oxydations- und Reduktionsmittel nicht nach Art der elektromotorischen Spannungsreihe anordnen kann. Vielmehr ist das Verhalten eines Oxydationsmittels von Fall zu Fall abhängig von der speziellen Natur des Reduktionsmittels.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule, Charlottenburg, in der Zeit von Ostern 1912 bis Ostern 1915 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann, sage ich auch an dieser Stelle für seine vielseitigen Anregungen und das weitgehende Interesse, das mir während meiner Studienzeit von seiner Seite entgegengebracht worden ist, meinen tiefgefühlten Dank.

Lebenslauf.

Ich, Karl Anton Julius Richard Schumpelt, wurde am 3. Dezember 1886 zu Striegau (Schlesien) geboren als einziger Sohn des verstorbenen Apothekenbesitzers Richard Schumpelt und seiner Ehefrau Rosa, geb. Tschirch. Ich bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte zunächst das Progymnasium meiner Vaterstadt und später das Kgl. Gymnasium zu Hirschberg i. Riesengebirge, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf praktizierte ich ein halbes Jahr in einer Maschinenfabrik und Gießerei in Striegau und vervollständigte später meine praktischen Erfahrungen in einem großen Betriebe in Dessau und als Maschinisten-Assistent auf einem Ueberseedampfer des Norddeutschen Lloyd.

Oktober 1905 ließ ich mich an der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin als Studierender des Maschinenbaufaches einschreiben, welches Studium ich Ostern 1909 mit dem der Chemie vertauschte. Oktober 1911 bestand ich das Verbandsexamen und war von dieser Zeit bis Anfang 1914 Honorar-Assistent am anorganischen Laboratorium der Techn. Hochschule. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren: Franz, Herkner, Hertzer, Heyn, Jolles, Josse, Kammerer, Lampe, Eugen Meyer, E. Reichel, Riedler, Rubens, Stumpf, Wedding, Dessoir, Dolezalek, Erdmann †, Hilpert, Liebermann †, Pilger, Witt †.

Ihnen allen meinen herzlichen Dank.